

Série A N° 846
N° d'Ordre : 872

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(Mention Sciences)

par JOSÉ KLEIN de MENEZES de LEMOS

1^{ère} THESE - "*Contribution à l'étude des procédés de préparation du furfural.*"

2^{ème} THESE - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 6 Janvier 1959 devant la Commission d'examen.

MM. WIEMANN Président.

QUELET
PIAUX } Examineurs.

Série A N° 846
N° d'Ordre : 872

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(Mention Sciences)

par JOSÉ KLEIN de MENEZES de LEMOS

1^{ère} THESE - "*Contribution à l'étude des procédés de préparation du furfural.*"

2^{ème} THESE - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 6 Janvier 1959 devant la Commission d'examen.

MM. WIEMANN Président.

QUELET
PIAUX } Examineurs.

16

Ms. A. 1. 1. 1.
N. 1. 1. 1. 1.

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR M. [Name] DOCTEUR EN SCIENCES

(Mention [Mention])

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES



La thèse a été présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris le [Date]

Elle a été acceptée par la Faculté le [Date]

Le [Date] le [Name] a été nommé directeur de la thèse.

Le [Date] le [Name] a été nommé directeur de la thèse.

Le [Date]

Le [Date]

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen : J. PÉRÉS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure	EICHHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.)
BOCH	T	Mécanique physique et expérimentale	CUGNAC (de)	T	Biologie végétale (S.P.C.N.)
BROGLIE (de)	T	Théories physiques	Melle CAUCHOIS	T	Chimie Physique
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées	THELLIER	T	Physique du Globe
PÉRÉS	T	Mécanique des fluides et applications	L'HERITIER	T	Génétique
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.)	GRIVET	T	Radioélectricité
BARRABE	T	Géologie structurale et géologie appliquée	PONCIN	T	Mécanique générale
BOURCART	T	Géographie physique et géologie dynamique	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres
PLANTEFOL	T	Botanique	QUELET	T	Chimie organique
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
PREVOST	T	Chimie organique	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie	CUVILLIER	T	Micropaléontologie
CHAUDRON	T	Chimie appliquée	JUNG	T	Pétrographie
WYART	T	Minéralogie	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique
TEISSIER	T	Zoologie	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale
MANGENOT	T	Biologie végétale	JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité	VASSY	T	Physique de l'atmosphère
MONNIER	T	Physiologie générale	DESTOUCHES	T	Théories physiques
PIVETEAU	T	Paléontologie	M. PRUVOST	T	Géologie
ROCARD	T	Physique (E.N.S.)	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.)
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)	HOCART	T	Minéralogie
LAFFITTE	T	Chimie générale	J.P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.)
FÁVARD	T	Géométrie supérieure	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
COULOMB	T	Physique du Globe	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.)
Melle COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.)	CHOQUET	T	Calcul différentiel et Intégral
CHRETIEN	T	Chimie minérale	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.)
P. DRACH	T	Zoologie	GUINIER	T	Physique des solides
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)	JOST	T	Physiologie comparée
EPHRUSSI	T	Génétique	FORTET	T	Calcul des probabilités
WURMSER	T	Biologie physico-chimique	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et Intégral
RIVIERE	T	Géologie (S.P.C.N.)	CHOUARD	T	Physiologie Végétale
GAUTHIERET	T	Biologie végétale (PCB)	MALAVARD	T	Aviation
LUCAS	T	Recherches physiques	BRELOT	T	Calcul différentiel
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire	NORMANT	T	Chimie organique
ARNULF	T	Optique appliquée	BENARD	T	Chimie minérale
M. MORAND	T	Enseignement de Physique	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.)
SOLEILLET	T	Physique	DUGUE	T	Statistiques mathématiques
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.)
DANJON	T	Astronomie	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité	ULRICH	T	Physiologie Végétale
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste	MARECHAL	T	Optique théorique et appliquée
PETIT	T	Biologie maritime	KIRRMANN	T	Théories chimiques
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique	CHADEFAUD	T	Botanique
GALLIEN	T	Embryologie	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.)
			Melle LE BRETON	T	Physiologie Générale
			SALEM	T	Mathématiques générales
			LELONG	T	Mathématiques générales

DEVILLERS		Anatomie et Histologie comparées
EHRESMANN	T	Topologie algébrique
FRANCON	T	Physique (S.P.C.N.)
GLANGEAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.)
PISOT	T	Calcul des Probabilités
ROCH E.	T	Géologie
SCHATZMANN		Astrophysique
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER		Physique (M.G.P.)
RIZET		Génétique
ROUTHIER		Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T	Théories physiques
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.)
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotechnique
BRUSSET		Chimie minérale
M. LEVY		Physique théorique
Mme CHAIX		Chimie biologique
Mme HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.)
PIAUX		Chimie (P.C.B.)
BRUN		Mécanique expérimentale des fluides
LEDERER	T	Chimie des substances organiques naturelles
Mme DUBREIL	T	Mathématiques
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.)
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.)
COTTE	T	Physique (M.P.C.)
DUBOIS J.E.	T	Chimie (S.P.C.N.)
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.)
MICHEL André	T	Chimie (S.P.C.N.)

OLMER	T	Energétique Général
ROUAULT	T	Physique générale
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ		Chimie physique
BROSSEL		Physique atomique
BUSER		Biologie animale (P.C.B.)
CAMUS		Biologie végétale (P.C.B.)
CASTAING		Physique générale
CURIEN		Minéralogie et cristallographie
MOYSE		Physiologie végétale
NOIROT		Evolution des êtres organisés
PANNETIER		Chimie (S.P.C.N.)
POSSOMPES		Biologie animale (P.C.B.)
PULLMANN		Chimie théorique
TEILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité
TONNELAT		Biologie physico-chimique
VILLE		Econométrie
WILLEMART		Chimie (P.C.B.)
DODE	T	Chimie
FREYMANN	T	Physique (S.P.C.N.)
GUINOCHE	T	Biologie végétale (Orsay)
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.)
Melle JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.)
CHEVALLEY	T	Géométrie Algébrique et théorie des groupes
ARNOULT	T	Physique (Orsay)
CHAPELLE	T	Physique (P.C.B.)
DELANGÉ	T	Mathématiques (Orsay)
DENY	T	Mathématiques (Orsay)
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides
LUCAS G.	T	Géologie

Secrétaire Général : C. MONIER

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROCÉDÉS DE

PRÉPARATION DU FURFURAL

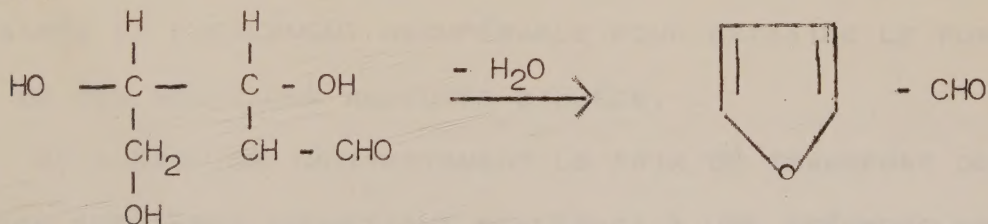
INTRODUCTION

LE FURFURAL ÉTANT UNE DES MATIÈRES PREMIÈRES DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE ORGANIQUE, OBTENUE À PARTIR DES DÉCHETS AGRICOLES, SA FABRICATION EST ÉTUDIÉE DEPUIS FORT LONGTEMPS.

RAPPELONS QUE CE PRODUIT FUT DECOUVERT PAR DOBEREINER, EN 1832 QUI LE NOMMA "HUILE ARTIFICIELLE DE FOURMIS". CE FUT STENHOUSE QUI POUR LA PREMIÈRE FOIS EN 1840, LORS DU TRAITEMENT DU SON À L'ACIDE SULFURIQUE A OBTENU CE PRODUIT EN QUANTITÉ SUFFISANTE POUR LE CARACTÉRISER ET QUI LUI ATTRIBUA SA FORMULE BRUTE $C_5H_4O_2$. FOWNES EN 1845 LUI DONNA LE NO. DE FURFUROL.

(FURFUR = SON + OLEUM = HUILE).

CE SONT LES PENTOSANES DES HEMICELLULOSES LA SOURCE LA PLUS IMPORTANTE DE FURFURAL. CES PENTOSANES S'HYDRATENT PAR HYDROLYSE ACIDE EN DONNANT DES PENTOSE ET, EN PERDANT DE L'EAU CES PENTOSE SE TRANSFORMENT EN FURFURAL. QUOIQUE LA TRANSFORMATION PENTOSE FURFURAL NE SOIT PAS UNE SIMPLE DESHYDRATATION ON REPRESENT LA RÉACTION PAR L'ÉQUATION SUIVANTE:



À PREMIÈRE VUE, LA FABRICATION DE CE PRODUIT À PARTIR DES PLANTES ANNUELLES RICHES EN PENTOSANES DEVRAIT ÊTRE TRÈS RENTABLE DANS DES PAYS AGRICOLES TELS QUE LA FRANCE. OR JUSQU'À PRÉSENT TOUTES LES TENTATIVES D'IMPLANTATION D'UNE INDUSTRIE IMPORTANTE DE CE PRODUIT ONT ÉCHOUÉ DANS LES PRINCIPAUX PAYS EUROPÉENS, POUR LES RAISONS DÉVELOPPÉES CI-DESSOUS.

10 - LA DÉPENSE CONSIDÉRABLE DE VAPEUR NECESSAIRE À L'HYDROLYSE DES PENTOSANES CONTENUES DANS LES DÉCHETS AGRICOLES ET À LA RÉCUPÉRATION DU FURFURAL PAR DISTILLATION AZÉOTROPIQUE À PARTIR DE SOLUTIONS AQUEUSES TRÈS DILUÉES.

20 - LE PRIX DE TRANSPORT DE LA MATIÈRE PREMIÈRE LÉGÈRE ET VOLUMINEUSE FOURNISSANT SEULEMENT DANS LES MEILLEURS CONDITIONS D'EXPLOITATION LE 1/10 DE SON POIDS DE FURFURAL.

30 - LA NECESSITÉ DE TRAITER D'ÉNORMES QUANTITÉS DE PRODUIT POUR PERMETTRE L'AMORTISSEMENT DES CAPITAUX CONSIDÉRABLES NECESSAIRES À L'INSTALLATION DE L'USINE AINSI QU'AU REMPLACEMENT DU MATÉRIEL QUI SE DÉTÉRIORE RAPIDEMENT PAR CORROSION.

POUR DIMINUER L'IMPORTANCE DE CES INCONVÉNIENTS ON S'EST PROPOSÉ DE:

10 - RÉDUIRE LES DEPENSES DE CHALEUR EN UTILISANT UN SOLVANT CONVENABLE, À BAS PRIX, DISPONIBLE EN QUANTITÉ SUFFISANTE ET FACILEMENT RECUPÉRABLE POUR EXTRAIRE LE FURFURAL DE SES SOLUTIONS AQUEUSES DILUÉES.

20 - RÉDUIRE INDIRECTEMENT LE PRIX DE TRANSPORT DES MATIÈRES PREMIÈRES SOUMETTANT CELLES-CI À UNE PRÉHYDROLYSE MÉNAGÉE DE FAÇON À CE QU'ELLES RESTENT UTILISABLES DANS D'AUTRES DOMAINES DE L'INDUSTRIE ET SURTOUT EN AUGMENTANT LE RENDEMENT DE LA CONVERSION ULTERIEURE PENTOSE-FURFURAL.

30 - RÉDUIRE LES FRAIS D'INSTALLATION EN METTANT AU POINT UN PROCÉDÉ RENTABLE POUR UNE PRODUCTION PLUS FAIBLE

COMPATIBLE AVEC LES DEBOUCHÉES POSSIBLES ET LE RAMASSAGE DES DÉCHETS DISPONIBLES DANS UNE FAIBLE ÉTENDUE.

40 - CES OBJECTIFS ÉTANT ATTEINTS, IL RESTAIT À EXAMINER LA POSSIBILITÉ D'UTILISATION DE MATIÈRES PREMIÈRES JUSQU'ALORS NEGLIGÉES TELLES QUE LA TOURBE ET CERTAINS SOUS-PRODUITS DES INDUSTRIES ALIMENTAIRES.

50 - TROUVER UN MOYEN ÉCONOMIQUE POUR LA RECUPÉRATION DES SOUS-PRODUITS DE LA FABRICATION DU FURFURAL.

POUR SATISFAIRE À TOUTES CES EXIGEANCES NOUS AVONS ENVISAGÉ UN PROCÉDÉ EN DEUX ÉTAPES, COMPORTANT UN TRAITEMENT MENAGÉ DE LA MATIÈRE PREMIÈRE À L'ACIDE SULFURIQUE DILUÉ À LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE - LA PRÉHYDROLYSE - SUIVIE D'UN TRAITEMENT DANS DES CONDITIONS PLUS SÉVÈRES DE TEMPÉRATURE DES LIQUEURS PROVENANT DE LA PREMIÈRE OPÉRATION.

ON RÉCUPÈRE AINSI DE LA PREMIÈRE OPÉRATION DE LA CELLULOSE TRÈS PEU TOUCHÉE, LE FURFURAL ET LES SOUS-PRODUITS RESTANTS ÉTANT OBTENUS PENDANT LA SECONDE ÉTAPE DE LA FABRICATION. LA FABRICATION PEUT DANS CE CAS, VISER, L'OBTENTION SIMULTANÉE DE DEUX PRODUITS INDUSTRIELS IMPORTANTS, CELLULOSE ET FURFURAL.

MÉTHODES DE DOSAGE ET DÉFINITIONS

ON APPELLE:

PRÉCURSEURS DE FURFURAL: L'ENSEMBLE DES CORPS POUVANT PRODUIRE DU FURFURAL PAR DISTILLATION CHLORHYDRIQUE SELON LA MÉTHODE A.O.A.C. (1).

MÉTHODE A.O.A.C.

CETTE MÉTHODE CONSISTE Á TRANSFORMER LES PRÉCURSEURS DE FURFURAL EN FURFURAL PAR DISTILLATION DE CEUX-CI AVEC DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE Á 12% DANS DES CONDITIONS BIEN SPÉCIFIÉES.

ON RECUEILLE 30 CC. DE DISTILLAT EN 10 SECONDES JUSQU'Á RÉACTION NÉGATIVE Á L'ACÉTATE D'ANILINE.

DANS QUELQUES CAS OÚ CELLA ÉTAIT COMMUNE ON A DISTINGUÉ (NOTAMMENT DANS LE CAS DE CERTAINES LIQUEURS DE PRÉHYDROLYSE CONTENANT EN SOLUTION UN MÉLANGE DE PENTOSES ET DE FURFURAL LIBRE):

FURFURAL POTENTIEL TOTAL D'UNE SOLUTION DE CORPS POUVANT PRODUIRE DU FURFURAL ET CONTENANT DU FURFURAL LIBRE:

LA QUANTITÉ DE FURFURAL QUE PRODUIT CE MÉLANGE PAR DISTILLATION CHLORHYDRIQUE SELON LA MÉTHODE A.O.A.C. (1).

FURFURAL POTENTIEL: CETTE MÊME QUANTITÉ DE FURFURAL DIMINUÉE DE LA QUANTITÉ DE FURFURAL LIBRE PRÉ-EXISTANTE DANS LA SOLUTION CONSIDÉRÉE.

DANS LE CAS D'UNE MATIÈRE PREMIÈRE SOLIDE ON APPELLE FURFURAL POTENTIEL LE FURFURAL QUE PEUT PRODUIRE CETTE MATIÈRE PAR LA MÊME MÉTHODE.

REMARQUE: ON A DANS TOUS LES CAS CONSIDÉRÉ LA QUANTITÉ DE FURFURAL AINSI OBTENUE COMME ÉTANT LA VALEUR RÉELLE DU FURFURAL POTENTIEL ET NON LES 89% DE CETTE QUANTITÉ. (4).

CECI VIENT À SUPPOSER QUE, D'UNE PART LE FURFURAL SE TROUVE DANS LA MATIÈRE PREMIÈRE EXCLUSIVEMENT SOUS LA FORME DE XYLANE ET QUE, D'AUTRE PART, ON OBTIENT UNE TRANSFORMATION QUANTITATIVE DE CE PENTOSANE EN FURFURAL. (ON ADMET PARFOIS QUE LE FURFURAL OBTENU PAR DISTILLATION CHLORHYDRIQUE NE REPRÉSENTE QU'UNE FRACTION VARIABLE SELON LA NATURE DES PRÉCURSEURS, DU FURFURAL POTENTIEL RÉEL. (1).

DOSAGE DU FURFURAL:

A) - EN SOLUTION AQUEUSE: ON LE DOSE SOIT PAR LA MÉTHODE PONDÉRALE NORMALISÉE À LA PHLOROGLUCINE SOIT PAR LA MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE AU BROMURE-BROMATE DE POTASSIUM. (1) ET (2).

B) - EN SOLUTION DANS LES SOLVANTS CHLORÉS: ON ÉVAPORE LE SOLVANT ET ON MET LE FURFURAL OBTENU COMME RÉSIDU EN SOLUTION AQUEUSE.

C) - EN SOLUTION DANS LES SOLVANTS RÉSINEUX: ON ENTRAÎNE LE FURFURAL À LA VAPEUR D'EAU ET ON LE DOSE EN SOLUTION AQUEUSE.

PRÉHYDROLYSE DES PRÉCURSEURS DE FURFURAL: ACTIONS EFFÉCTUÉES

SUR EUX Á LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE AYANT EN VUE DE SOLUBILISER CES PRECURSEURS AVEC OU SANS FORMATION SIMULTANÉE DE FURFURAL.

.....
HYDROLYSE PRINCIPALE OÙ SIMPLEMENT HYDROLYSE DES LIQUEURS
DE PRÉHYDROLYSE: ACTIONS EFFECTUÉES SUR CES LIQUEURS EN GÉNÉRAL Á DES TEMPÉRATURES PLUS ÉLEVÉES EN VUE DE L'OBTENTION DE FURFURAL.

LES ESSAIS DANS LESQUELS ON A FAIT SUBIR DISTINCTEMENT Á LA MATIÈRE PREMIÈRE CES DEUS TRAITEMENTS, L'UN Á LA SUITE DE L'AUTRE, SONT DITS EN DEUX ÉTAPES; CEUX DANS LESQUELS CES DEUX OPÉRATIONS ONT ÉTÉ EFFECTUÉES SIMULTANEMENT SONT DITS EN UNE SEULE ÉTAPE.

//

DANS UNE PREMIÈRE PARTIE NOUS ÉTUDIERONS L'EXTRACTION DU FURFURAL DE SES SOLUTIONS AQUEUSES PAR LES DIVERS PROCÉDÉS ET PARTICULIÈREMENT PAR L'USAGE DES SOLVANTS.

DANS UNE DEUXIÈME PARTIE NOUS APPLIQUERONS LES RÉSULTATS AINSI OBTENUS À LA PRÉPARATION DU FURFURAL À PARTIR DE MATIÈRES PREMIÈRES VARIÉES.

1^{re} PARTIE

EXTRACTION DU FURFURAL DE SES SOLUTIONS AQUEUSES

PAR LES SOLVANTS

ON A VISÉ LA RECHERCHE DE SOLVANTS ORGANIQUES PERMETTANT L'EXTRACTION DU FURFURAL DE SES SOLUTIONS, PARTICULIÈREMENT DE SES SOLUTIONS AQUEUSES.

POUR REpondre AUX EXIGEANCES ENUMÉRÉES DANS L'INTRODUCTION ON A ENVISAGÉ LA MODIFICATION DES PROCÉDÉS CLASSIQUES D'HYDROLYSE EN Y INTRODUISANT L'EMPLOI D'UN SOLVANT POUR EXTRAIRE LE FURFURAL DE SES SOLUTIONS AQUEUSES TRÈS DILUÉES DANS LE BUT D'ÉCONOMISER LA DÉPENSE DE VAPEUR NÉCESSAIRE À LA CONCENTRATION DE CES SOLUTIONS PAR DISTILLATION.

ON A LIMITÉ LA RECHERCHE À DES SOLVANTS INDUSTRIELS DISPONIBLES À UN BAS PRIX ET EN QUANTITÉ SUFFISANTE.

PARMI CEUX-CI ON A TROUVÉ DES SOLVANTS D'EXTRACTION SATISFAISANTS QUE L'ON A CLASSÉ EN DEUX GROUPES:

A) - SOLVANTS VOLATILS DONT LE POINT D'ÉBULLITION EST INFÉRIEUR AU POINT D'ÉBULLITION DU FURFURAL.

B) - SOLVANTS À POINT D'ÉBULLITION ÉLEVÉ, BOUILLANT À PLUS DE 1612.

DE CES SOLVANTS LES PLUS EFFICACES SONT:

PARMI LES SOLVANTS VOLATILS LES SOLVANTS CHLORÉS SUIVANTS:

DICHLORÉTHYLÈNE

TRICHLORÉTHYLÈNE

PERCHLORÉTHYLÈNE

CHLORURE DE MÉTHYLÈNE

DICHLORÉTANE SYMÉTRIQUE

TETRACHLORURE DE CARBONE

DE TOUS CES PRODUITS LE TRICHLORÉTHYLÈNE ET LE DICHLORÉTHANE SYMÉTRIQUE SONT DE LOIN LES MEILLEURS SOLVANTS POUR LE FURFURAL.

PARMI LES SOLVANTS À POINT D'ÉBULLITION ÉLEVÉ LES PRODUITS RESINEUX SUIVANTS:

HUILE DE RÉSINE

DÉHYDROSÉSINATE DE MÉTHYLE

ESTERS MÉTHYLIQUE ET ÉTHYLIQUE DE L'ACIDE
RÉSINIQUE.

A) SOLVANTS VOLATILS

DES SOLVANTS ÉTUDIÉS DANS CE GROUPE LES PRODUITS CHLORÉS SONT LES PLUS EFFICACES. LEUR MANIPULATION EST BIEN PLUS AISÉE QUE CELLE DES RÉSINATES. DE PLUS LE FURFURAL RECUPÉRÉ COMME RÉSIDU EST PARFAITEMENT EXEMPT D'EAU, CELLE-CI ÉTANT ENTRAÎNÉE DANS UN AZÉOTROPE AVEC LE SOLVANT CHLORÉ; IL SE CONSERVE TRÈS CLAIR PENDANT LONGTEMPS L'ÉVAPORATION DU SOLVANT SE FAISANT À BASSE TEMPÉRATURE.

L'EXTRACTION SE FAIT PARFAITEMENT À FROID MAIS DANS LE CAS DES SOLUTIONS PROVENANT DU TRAITEMENT DE MATIÈRES VÉGÉTALES (EN PARTICULIER DU SON DE BLÉ) IL SE FAIT ACCIDENTELLEMENT DES ÉMULSIONS, PARFAITEMENT ÉVITABLES AU LABORATOIRE PAR ADDITION DE CHLORURE DE SODIUM OU PAR UN COURT CHAUFFAGE À 60°.

MODE OPÉRATOIRE:

DANS UNE AMPOULE À DÉCANTER ON AGITE À FROID LA SOLUTION À ÉPUISER AVEC 10% DE SON VOLUME DE SOLVANT. LA COUCHE AQUEUSE SE SÉPARE ENSUITE TRÈS FACILEMENT DE LA COUCHE ORGANIQUE PAR DÉCANTATION. ON ÉVAPORE ENSUITE LE SOLVANT DE PRÉFÉRENCE SOUS VIDE, ET ON RECUEILLE LE FURFURAL EXTRAIT COMME RÉSIDU DE CETTE DISTILLATION.

ON RÉCUPÈRE, EN OPÉRANT SOUS VIDE, LA TOTALITÉ DU SOLVANT EMPLOYÉ AINSI QUE LE FURFURAL EXTRAIT DÉTERMINÉ PAR DOSAGE À 2-3% PRÉS. (ON EFFECTUE LA RÉCUPÉRATION DÉCRITE

DANS LE CAS DU TETRACHLORURE DE CARBONE ET DU TRICHLORÉTHYLÈNE.)

MÉTHODES DE MESURE ET DOSAGE:

ON PEUT ÉVALUER RAPIDEMENT LE VOLUME DE FURFURAL EXTRAIT EN MESURANT L'AUGMENTATION DE VOLUME DE LA COUCHE ORGANIQUE APRÈS DECANTATION.

ON OPÈRE AINSI DANS LE CAS DES SOLUTIONS AQUEUSES DE FURFURAL PUR AVEC OU SANS LA PRÉSENCE SIMULTANÉE D'ACIDE SULFURIQUE ET ACÉTIQUE.

POUR CELA ON INTRODUIT UN VOLUME CONNU DE SOLVANT DANS L'AMPOULE Á DÉCANTER CONTENANT LA SOLUTION Á EXTRAIRE ET APRÈS DÉCANTATION ON MESURE LE VOLUME DE LA COUCHE INFÉRIEURE. DANS LE CAS DES ESSAIS EFFECTUÉS SUR DES SOLUTIONS FURFURYLIQUES DILUÉES OBTENUES PAR HIDROLYSE DE MATIÈRES VÉGÉTALES ON DETERMINE LA QUANTITÉ DE FURFURAL EXTRAIT PAR DIFFÉRENCE ENTRE LA TENUEUR EN FURFURAL OBTENUE PAR DOSAGE DE LA SOLUTION AVANT ET APRÈS CHAQUE EXTRACTION.

RÉSULTATS:

ON EFFECTUE UNE SÉRIE D'ESSAIS SUR UNE SOLUTION AQUEUSE DE FURFURAL FRAÎCHEMENT DISTILLÉ, PUIS SUR LA MÊME SOLUTION ADDITIONNÉE D'ACIDE SULFURIQUE ET D'ACIDE ACÉTIQUE. LES RÉSULTATS SONT IDENTIQUES.

CETTE SOLUTION EST PARFAITEMENT LIMPIDE ET INCOLORE ET CONTIENT 100 C.C. DE FURFURAL PAR 2.000 C.C. DE SOLUTION.

LES RÉSULTATS DÉTAILLÉS OBTENUS AVEC LES DIFFÉRENTS SOLVANTS SONT INDiquÉS DANS LES TABLEAUX CI-DESSOUS. ILS

PORTENT SUR 100 C.C. DE SOLUTION AQUEUSE CONTENANT 5 C.C. DE FURFURAL PUR ET SONT TRAITÉS PAR 10 C.C. DE SOLVANT Á CHAQUE EXTRACTION.

EFFICACITÉ D'UN SOLVANT: ON A COMPARÉ LES DIFFÉRENTS SOLVANTS ETUDIÉS D'APRÉS LE COEFFICIENT DE PARTAGE DU FURFURAL ENTRE CEUX-CI ET LA SOLUTION FURFURYLIQUE À ÉPUISER ET, DANS LE CAS DES ESSAIS AVEC UN RAPPORT SOLVANT/SOLUTION TRÈS FAIBLE (DERNIÈRE COLONNE DES TABLEAUX CI-DESSOUS) D'APRÉS UN NOMBRE OBTENUE EN FAISANT LE RAPPORT ENTRE LA QUANTITÉ DE FURFURAL EXTRAIT ET LA QUANTITÉ DE FURFURAL RESTANT EN SOLUTION, ET EN RAPPORTANT CETTE VALEUR EN % DU FURFURAL RESTANT EN SOLUTION.

CE NOMBRE EST CARACTÉRISTIQUE DE CHAQUE SOLVANT ET DÉPEND DU RAPPORT SOLVANT/SOLUTION ET DE LA CONCENTRATION DE LA SOLUTION TRAITÉE.

RAPPORTÉ EN % DE FURFURAL ET SE RÉFÉRANT À UN RAPPORT SOLVANT/SOLUTION = 1/10 IL EXPRIME CE QUE L'ON A APPELÉ EFFICACITÉ DU SOLVANT.

TABLEAU N° 1DICHLORÉTHYLÈNE

EXTRACTIONS SUCCESSIVES	AUGMENTATION DE VOLUME DE LA COUCHE DE SOLVANT	% DU FURFURAL EXTRAIT À LA QUANTITÉ TOTALE	EFFICACITÉ
I	1,8	36,0	56,2
II	0,6	12,0	23,0
III	0,1	2,0	4,0

TOTAL 50,0 %

TABLEAU N° 2TRICHLORÉTHYLÈNE

EXTRACTION SUCCESSIVES	AUGMENTATION DE VOLUME DE LA COUCHE DE SOLVANT	% DU FURFURAL EXTRAIT À LA QUANTITÉ TOTALE	EFFICACITÉ
I	2,1	42,0	72,4
II	1,0	20,0	52,6
III	0,4	8,0	26,6
IV	0,2	4,0	15,3

TOTAL 74,0 %

TABLEAU N° 3PERCHLORÉTHYLÈNE

EXTRACTIONS SUCCESSIVES	AUGMENTATION DE VOLUME DE LA COUCHE DE SOLVANT	% DU FURFURAL EXTRAIT À LA QUANTITÉ TOTALE	EFFICACITÉ
I	1,0	20,0	25,0
II	0,7	14,0	21,2
III	0,4	8,0	13,7
IV	0,3	6,0	11,5

TOTAL 48,0 %

TABLEAU N° 4CHLORURE DE MÉTHYLENE

EXTRACTIONS SUCCESSIVES	AUGMENTATION DE VOLUME DE LA COUCHE DE SOLVANT	% DU FURFURAL EXTRAIT À LA QUANTITÉ TOTALE	EFFICACITÉ
I	1,9	38,0	61,2
II	0,2	4,0	6,8

TOTAL 42,0

TABLEAU N° 5DICHLORÉTHANE SYMÉTRIQUE

EXTRACTIONS SUCCESSIVES	AUGMENTATION DE VOLUME DE LA COUCHE DE SOLVANT	% DU FURFURAL EXTRAIT À LA QUANTITÉ TOTALE	EFFICACITÉ
I	2,4	48,0	92,3
II	0,7	14,0	36,8
III	0,2	4,0	11,7
IV	0,1	2,0	6,2

TOTAL 68,0

TABLEAU N° 6TETRACHLORURE DE CARBONE

EXTRACTIONS SUCCESSIVES	AUGMENTATION DE VOLUME DE LA COUCHE DE SOLVANT	% DU FURFURAL EXTRAIT À LA QUANTITÉ TOTALE	EFFICACITÉ
I	1,0	20,0	25,0
II	0,4	8,0	11,1
III	0,1	2,0	2,8

TOTAL 30,0

ON DETERMINE POUR LES MEILLEURS SOLVANTS LE COEFFICIENT DE PARTAGE DU FURFURAL ENTRE CEUX -CI ET LA SOLUTION FURFURYLIQUE À ÉPUISER.

ON EMPLOIE POUR CELA LA MÊME SOLUTION QUE POUR LES ESSAIS PRÉCÉDENTS ET LE SOLVANT DANS LE RAPPORT SOLVANT/SOLUTION = 1

TABLEAU NO 7

TRICHLORÉTHYLÈNE

EXTRACTIONS SUCCESSIVES	% DU FURFURAL EXTRAIT À LA QUANTITÉ TOTALE	FURFURAL EXTRAIT CALCULÉ EN % DE LA QUANTITÉ RES- TANT EN SOLUTION	K (/)
I	64,0	177,7	1,777
II	4,0	12,5	0,125
III	2,0	5,0	0,05

(/) K - COEFFICIENT DE PARTAGE DU FURFURAL ENTRE CES DEUX COUCHES.

$$K = \frac{\text{CONC. DANS SOLVANT}}{\text{CONC. DANS SOLUTION}}$$

TABLEAU N° 8PERCHLORETHYLENE

EXTRACTIONS SUCCESSIVES	% DU FURFURAL EXTRAIT À LA QUANTITÉ TOTALE	FURFURAL EXTRAIT CALCULÉ EN % DE LA QUANTITÉ RES- TANT EN SOLUTION	K (/)
I	50,0	100	1,000
II	14,0	38,8	0,388
III	2,0	5,8	0,058

TABLEAU N° 9DICHLORETHANE SYMÉTRIQUE

EXTRACTIONS SUCCESSIVES	% DU FURFURAL EXTRAIT À LA QUANTITÉ TOTALE	FURFURAL EXTRAIT CALCULÉ EN % DE LA QUANTITÉ RES- TANT EN SOLUTION	K (/)
I	64,0	177,7	1,777
II	2,0	5,8	0,058

TETRACHLORURE DE CARBONE

EXTRACTIONS SUCCESSIVES	% DU FURFURAL EXTRAIT À LA QUANTITÉ TOTALE	FURFURAL EXTRAIT CALCULÉ EN % DE LA QUANTITÉ RES- TANT EN SOLUTION	K (/)
I	50,0	100	1,000
II	8,0	19	0,190

CONCLUSIONS:

1° - DES PRODUITS EXAMINÉS, LE TRICHLORÉTHYLÈNE EST LE MEILLEUR SOLVANT POUR L'EXTRACTION DU FURFURAL DE SES SOLUTIONS AQUEUSES DILLUÉES.

2° - LE TRICHLORÉTHYLÈNE N'EXTRAIT PAR L'ACIDE ACÉTIQUE.

AINSI APRÈS ÉPUISEMENT DES LIQUEURS FURFURYLIQUES CELLES-CI PEUVENT ÊTRE RECYCLÉS ET, AU BOUT D'UN CERTAIN NOMBRE D'OPÉRATIONS LA TENEUR EN ACIDE ACÉTIQUE S'ÉTANT ACCRUE SUFFISAMMENT IL Y A LIEU D'ENVISAGER UNE RÉCUPÉRATION ÉCONOMIQUE DE CET ACIDE PAR VOIE CHIMIQUE, PAR EXEMPLE.

3° - POUR ÉVITER DES PERTES DE FURFURAL AU COURS DE L'ÉVAPORATION DU TRICHLORÉTHYLÈNE IL FAUT SOUMETTRE CE MÉLANGE À UNE BONNE RECTIFICATION POUR ÉVITER QUE CELUI-CI SOIT ENTRAINÉ



B) - SOLVANTS À POINT D'ÉBULLITION ÉLEVÉ

LES PRODUITS DE CE GROUPE SONT TRÈS VISQUEUX ET SE DISPERSENT MAL DANS L'EAU. AINSI ON EFFECTUE L'EXTRACTION DU FURFURAL À CHAUD (60°) EN METTANT LES PRODUITS INTIMEMENT EN CONTACT GRÂCE À UNE AGITATION VIOLENTE PENDANT UNE DEMI-HEURE. IL EST À NOTER QUE L'ÉQUILIBRE DE PARTAGE S'ÉTABLIT DÉJÀ AU BOUT DE 15 MINUTES DANS LA PLUPART DES CAS.

POUR FACILITER LA DISSOLUTION DU FURFURAL DANS CES SOLVANTS ON LEUR ADJOINT 10% EN VOLUME PAR RAPPORT AU SOLVANT UTILISÉ, DES SOLVANTS DU GROUPE A, PRINCIPALEMENT DU TRICHLORÉTHYLÈNE.

CES PRODUITS EMPLOYÉS SEULS DISSOLVENT ÉGALEMENT LE FURFURAL COMME ON VIENT DE LE VOIR ET LA SÉPARATION DE LA SOLUTION DE FURFURAL D'AVEC LES EAUX-MÈRES S'EFFECTUE PLUS AISÉMENT DANS LE CAS DE L'EMPLOI DU MÉLANGE LOURD CI-DESSUS.

LA RÉCUPÉRATION DU FURFURAL PAR DISTILLATION À PARTIR DE CES SOLUTIONS RÉSINIQUES EST ASSEZ DÉLICATE. IL FAUT OPÉRER SOUS VIDE EN ÉVITANT SOIGNEUSEMENT DES SURCHAUFFES LOCALES QUI POLYMÉRISENT RAPIDEMENT LE FURFURAL AU COURS DE LA DISTILLATION. ON RÉCUPÈRE AINSI LE SOLVANT QUI SERT ENSUITE POUR LES EXTRACTIONS SUCCESSIVES NÉCESSAIRES À L'ÉPUISEMENT DES SOLUTIONS.

LE FURFURAL OBTENU EST CLAIR ET SEC, MAIS NOIRCIT ASSEZ RAPIDEMENT EN RAISON DE LA TEMPÉRATURE ÉLEVÉE ($130-140^{\circ}$) À LAQUELLE IL A DÛ ÊTRE CHAUFFÉ AU COURS DE CETTE OPÉRATION (9).

THE

THE

THE

THE

THE

THE

THE

THE

THE

THE

POUR CONTRÔLER LA MARCHE DE L'OPÉRATION ON DOSE LE FURFURAL DANS SA SOLUTION AQUEUSE AVANT ET APRÈS CHAQUE EXTRACTION ET ACCESSOIREMENT LE FURFURAL DISSOUS DANS LE SOLVANT, APRÈS ENTRAÎNEMENT DU FURFURAL À LA VAPEUR D'EAU.

LES ESSAIS SONT EFFECTUÉS SUR DES SOLUTIONS AQUEUSES DE FURFURAL PRÉPARÉES À PARTIR D'UNE QUANTITÉ CONNUE DE FURFURAL FRAICHEMENT DISTILLÉ. AYANT AINSI ÉPROUVÉ LA QUALITÉ DES SOLVANTS, LES MEILLEURS SONT EMPLOYÉS DANS UNE OPÉRATION COMPLÈTE COMPRENNANT ÉGALEMENT L'HYDROLYSE DES DÉCHETS AGRICOLES.

ACIDITÉ DU SOLVANT - L'ACIDITÉ LIBRE DU SOLVANT JOUE UN RÔLE IMPORTANT DANS L'EXTRACTION. ELLE EST CONSTITUÉE EN GRANDE PARTIE PAR DE L'ACIDE RÉSINIQUE ET POUR CELA ON L'EXPRIME EN POIDS DE CET ACIDE $C_{20}H_{30}O_2$.

MODE OPÉRATOIRE - DANS UN BALLON SURMONTÉ D'UN RÉFRIGÉRANT À REFLUX ON CHAUFFE À 60° PENDANT 15-30 MINUTES ET SOUS UNE BONNE AGITATION LA SOLUTION FURFURYLIQUE À ÉPUISER AVEC LE 1/10 DE SON VOLUME DE SOLVANT PRÉALABLEMENT DILUÉ PAR 10% DE TETRACHLORURE DE CARBONE OU MIEUX DE TRICHLORÉTHYLÈNE.

CETTE ADDITION A, EN OUTRE, L'AVANTAGE DE RENDRE LE SOLVANT PLUS FLUIDE AMÉLIORANT AINSI LE CONTACT ENTRE LE SOLVANT ET LA SOLUTION À ÉPUISER.

ON DÉCANTE LA COUCHE RÉSINIQUE LAQUELLE, ALOURDIE PAR LE SOLVANT CHLORÉ, SE SÉPARE TRÈS FACILEMENT.

ON CHASSE LE FURFURAL SONS VIDE ET ON ÉVITE SOIGNEUSEMENT DES SURCHAUFFES LOCALES EN UTILISANT UN BAIN D'AIR, PAR

EXEMPLE.

LE POIDS DE FURFURAL AINSI RÉCUPÉRÉ CORRESPOND À 1 - 2% PRÉS AUX RÉSULTANTS OBTENUS PAR DOSAGE.

LE RÉSINATE OBTENU COMME RÉSIDU DE LA DISTILLATION EST UN PEU COLORÉ PAR LE CHAUFFAGE MAIS IL NE PERD PAS SES QUALITÉS DE SOLVANT D'EXTRACTION ET PEUT SERVIR DANS TOUS LES CAS, POUR LES EXTRACTIONS SUCCESSIVES.

ON INDIQUE LES RÉSULTATS OBTENUS AVEC LES SOLVANTS DE CE GROUPE DANS LES TABLEAUX CI-APRÉS.

LES CHIFFRES DONNÉS SONT OBTENUS D'APRÈS LE DOSAGE DE LA SOLUTION-MÈRE FURFURYLIQUE AVANT ET APRÈS CHAQUE EXTRACTION.

TABLEAU N° 11

HUILE DE RÉSINE

ON OPÈRE AVEC UN ÉCHANTILLON D'HUILE DE RÉSINE OBTENU PAR PYROLYSE DE LA COLOPHANE.

EB₁₈ = 170 - 260

ACIDITÉ = 0,4%

EXTRACTIONS SUCCESSIVES	GR. DE FURFURAL POUR 100 C.C. DE SOLUTION	% DU FURFURAL EXTRAIT	EFFICACITÉ
SOLUTION INITIALE	7,9		
I	6,5	17,7	21,5
II	6,0	7,6	8,3

TOTAL 25,3

COMME IL RESSORT DU TABLEAU PRÉCEDENT L'EFFICACITÉ DU SOLVANT DÉCROIT TRÈS RAPIDEMENT AVEC LA CONCENTRATION DU FURFURAL DANS LA SOLUTION. IL EN RÉSULTE UNE OBLIGATION D'EFFEC-
TUER UN NOMBRE CONSIDÉRABLE D'OPÉRATIONS AVANT DE RÉDUIRE LA CON-
CENTRATION DE CELUI-CI DANS LES EAUX-MÈRES À UNE VALEUR NÉGLIGEABLE.

TABLEAU N° 12

DÉHYDRORÉSINATE DE MÉTHYLE - ON OPÈRE AVEC UN PRODUIT OBTENU PAR
DÉSHYDROGÉNATION D'UN ESTER RÉSINIQUE TITRANT 1,4% D'ACIDE LIBRE.

EXTRACTIONS SUCCESSIVES	GR. DE FURFURAL POUR 100 C.C. DE SOLUTION	% DU FURFURAL EXTRAIT À LA QUANTITÉ TOTALE	EFFICACITÉ
SOLUTION INITIALE	8,0		
I	5,8	27,5	37,9
II	5,3	8,6	9,4

TOTAL 36,1

D'APRÈS LES CHIFFRES CI-DESSUS, CE SOLVANT EST PLUS AVANTAGEUX
QUE L'HUILE DE RÉSINE, MAIS IL PRÉSENTE NÉANMOINS, LES MÊMES IN-
CONVÉNIENTS.

ESTERS RÉSINQUES: LES ESTERS RÉSINQUES S'ÉTANT RÉVÉLÉS PARM
LES MEILLEURS SOLVANTS POUR L'EXTRACTION DU FURFURAL DE SES
SOLUTIONS AQUEUSES ON ÉTUDIE AVEC CEUX-CI L'INFLUENCE DE

L'ACIDITÉ LIBRE DU SOLVANT AINSI QUE CELLE DES ACIDES ACÉTIQUE ET SULFURIQUE TOUJOURS PRÉSENTS DANS LES SOLUTIONS FURFURYLIQUES OBTENUES Á PARTIR DES SUBSTANCES VÉGÉTALES.

RÉSINATE DE MÉTHYLE

A) - INFLUENCE DE L'ACIDE RÉSINIQUE LIBRE:

ON OBSERVE TOUT D'ABORD LE COMPORTEMENT DE L'ACIDE RÉSINIQUE LUI-MÊME COMME SOLVANT.

CELUI-CI N'EXTRAIT PAS LE FURFURAL DE SES SOLUTIONS AQUEUSES. ON COMPARE ENSUITE LE COMPORTEMENT DE PLUSIEURS ÉCHANTILLONS D'ESTERS RÉSINIQUES AYANT UNE ACIDITÉ LIBRE NETTEMENT DIFFÉRENTE.

LES RÉSULTATS DE CES ESSAIS SONT EXPRIMÉS DANS LES TABLEAUX 13 ET 14.

TABLEAU N° 13

ACIDITÉ RÉSINIQUE: 20% (IL EST Á NOTER QU'EN DEHORS DE L'ACIDE RÉSINIQUE DU SOLVANT LES SOLUTIONS CONTIENNENT ÉGALEMENT ENVIRON 5% D'ACIDE ACÉTIQUE).

EXTRACTIONS SUCCESSIVES	GR. DE FURFURAL POUR 100 C.C. DE SOLUTION	% DU FURFURAL EXTRAIT Á LA QUANTITÉ TOTALE	EFFICACITÉ
SOLUTION INITIALE	7,9		
I	5,7	27,8	38,5
II	5,0	8,8	14,0

TOTAL 36,6

TABEAU N° 14ACIDITÉ RÉSINIQUE: 4,1%

EXTRACTIONS	GR. DE FURFURAL POUR 100 C.C. DE SOLUTION	% DU FURFURAL EXTRAIT À LA QUANTITÉ TOTALE	EFFICACITÉ
SOLUTION INITIALE	7,4		
I	3,8	48,2	94,7
II	2,3	20,2	65,1
III	1,3	13,5	76,9
IV	0,8	6,7	62,5

TOTAL 88,6

LA COMPARAISON DE CES DEUX TABLEAUX MET EN ÉVIDENCE LA GRANDE INFLUENCE EXERCÉE PAR LA PRÉSENCE D'ACIDE RÉSINIQUE NON ESTÉRIFIÉ DANS L'ESTER UTILISÉ.

AINSI AVEC UN ÉCHANTILLON DE RÉSINATE TRÈS INCOMPLÈTEMENT ESTÉRIFIÉ ON N'EXTRAIT EN DEUX OPÉRATIONS QUE LES 36% DU FURFURAL INITIALEMENT DISSOUS.

PAR CONTRE AVEC UN RÉSINATE NE TITRANT QUE 4,1 % EN ACIDE RÉSINIQUE NON ESTÉRIFIÉ, CE QUI EST TRÈS FACILEMENT RÉALISABLE, ON EXTRAIT AVEC LE MÊME NOMBRE D'OPÉRATIONS, ENVIRON LE DOUBLE DE FURFURAL D'UNE SOLUTION DE MÊME CONCENTRATION.

B) - INFLUENCE DE L'ACIDITÉ ACÉTIQUE ET SULFURIQUE DES SOLUTIONS À ÉPUISER.

LES ESSAIS PRÉCÉDENTS PORTENT SUR DES SOLUTIONS TITRANT 5% EN ACIDE ACÉTIQUE ET NE CONTENANT PAS D'ACIDE SULFURIQUE. L'ACIDE ACÉTIQUE N'EXERCE PAS D'INFLUENCE SUR L'EXTRACTION DU FURFURAL PAR LE RÉSINATE ET N'EST PAS EXTRAIT PAR CELUI-CI.

ON A PAR AILLEURS, TROUVÉ LES MÊMES RÉSULTATS AVEC DES SOLUTIONS PLUS CONCENTRÉES EN ACIDE ACÉTIQUE ET TITRANT DE 2 À 5% D'ACIDE SULFURIQUE QUI EST LE TITRE HABITUEL DES SOLUTIONS DES MATIÈRES VÉGÉTALES DANS LA FABRICATION DU FURFURAL.

RÉSINATE D'ÉTHYLE:

A) - INFLUENCE DE L'ACIDE RÉSINIQUE LIBRE: COMME PRÉCÉDEMMENT ON COMPARE LE COMPORTEMENT DE PLUSIEURS ÉCHANTILLONS DU SOLVANT CONTENANT DES PROPORTIONS DIFFÉRENTES D'ACIDE RÉSINIQUE LIBRE VIS À VIS DES SOLUTIONS FURFURYLIQUES.

LES RÉSULTATS OBTENUS SONT RESUMÉS DANS LE TABLEAU CI APRÉS.

TABLEAU N° 15

ACIDITÉ: - 29,6

EXTRACTIONS SUCCESSIVES	GR. DE FURFURAL POUR 100 C.C.DE SOLUTION	% DU FURFURAL EXTRAIT À LA QUANTITÉ TOTALE	EFFICACITÉ
SOLUTION INITIALE	6,4		
I	4,2	33,8	52,3
II	2,9	20,2	49,8
III	2,2	10,1	31,8
IV	2,0	3,6	10,0

TOTAL 67,7

TABLEAU N° 16

ACIDITÉ RÉSINIQUE: - 15%

EXTRACTIONS SUCESSIVES	GR. DE FURFURAL POUR 100 C.C.DE SOLUTION	% DU FURFURAL EXTRAIT À LA QUANTITÉ TOTALE	EFFICACITÉ
SOLUTION INITIALE	6,5		
I	3,5	46,1	85,7
II	2,0	23,0	75,0
III	1,0	15,3	100,0
IV	0,6	6,1	66,0

TOTAL 90,5

TABLEAU N° 17

ACIDITÉ RÉSINIQUE LIBRE: - 8,5% (EXTRACTION EFFECTUÉ SUR UNE LIQUEUR DE PRÉHYDROLYSE)

EXTRACTIONS SUCCESSIVES	GR. DE FURFURAL POUR 100 C.C. DE SOLUTION	% DU FURFURAL EXTRAIT À LA QUANTITÉ TOTALE	EFFICACITÉ
SOLUTION INITIALE	1,6		
I	0,8	50,0	100,0
II	0,5	18,0	60,0

TOTAL 68,0

TABLEAU N° 18

ACIDE RÉSINIQUE LIBRE: NÉANT

EXTRACTIONS SUCCESSIVES	GR. DE FURFURAL POUR 100 C.C. DE SOLUTION	% DU FURFURAL EXTRAIT À LA QUANTITÉ TOTALE	EFFICACITÉ
SOLUTION INITIALE	6,4		
I	2,6	59,0	146
II	0,8	28,0	225

TOTAL 87,0

ICI ENCORE L'INFLUENCE DE L'ACIDITÉ RÉSINIQUE LIBRE EST CONSIDÉRABLE.

EN EFFET CETTE ACIDITÉ ÉTANT DE 29% ON N'EXTRAIT EN QUATRE OPÉRATIONS, D'UNE SOLUTION AQUEUSE À 6% DE FURFURAL QUE 67% DU POIDS DE FURFURAL DISSOUS CONTRE 90% DE CE POIDS AVEC UN ESTER NE TITRANT QUE 15% D'ACIDITÉ DANS LES MÊMES CONDITIONS.

DE L'EXAMEN DES TABLEAUX PRÉCÉDENTS ON VOIT QUE L'ÉFFICACITÉ DU RÉSINATE D'ÉTHYLE EST SUPÉRIEURE À CELLE DE L'ESTER MÉTHYLIQUE À MÊME INDICE D'ACIDE, QUE CETTE ÉFFICACITÉ DIMINUE BEAUCOUP MOINS AVEC LA CONCENTRATION EN FURFURAL DES SOLUTIONS, TRAITÉES PAR DES ESTERS CONTENANT MOINS D'ACIDE.

AINSI ON A, PAR EXEMPLE, UNE ÉFFICACITÉ 100 POUR UNE SOLUTION À 1,6% DE FURFURAL AVEC UN ESTER CONTENANT 8,5% D'ACIDE LIBRE CONTRE UNE ÉFFICACITÉ 85 ET 52 POUR DES ESTERS CONTENANT RESPECTIVEMENT 15% ET 29% D'ACIDE LIBRE SUR DES SOLUTIONS ANALOGUES.

B) - INFLUENCE DE L'ACIDITÉ ACÉTIQUE ET SULFURIQUE DES SOLUTIONS À EXTRAIRE.

LES ESSAIS PRÉCÉDENTS ONT PORTÉ SUR DES SOLUTIONS TITRANT 4,5% D'ACIDE ACÉTIQUE.

L'UN D'ENTRE EUX (ÉCHANTILLON D'ESTER TITRANT 5% D'ACIDE RÉSINIQUE LIBRE) EST EFFECTUÉ SUR UNE SOLUTION PROVENANT DU TRAITEMENT DU SORGHO PAR DE L'ACIDE SULFURIQUE À 3,9% ET CONTENANT 1,6% DE FURFURAL.

CE SONT D'AILLEURS CES CONDITIONS QUI SE RAPPROCHENT LE PLUS DES CONDITIONS INDUSTRIELLES.

c) - ETUDE DU COMPORTEMENT DE PLUSIEURS FRACTIONS DU RÉSINATE BRUT DISTILLANT DANS UN INTERVALLE DE TEMPÉRATURE DE 10.

ON A EFFECTUÉ LES ESSAIS PRÉCÉDENTS AVEC DU RÉSINATE OBTENU PAR DISTILLATION DE LA COLOPHANE. ON PURIFIE CE RÉSINATE BRUT PAR DISTILLATION SOUS VIDE EN GARDANT POUR CES ESSAIS LA FRACTION PASSANT DANS UN INTERVALLE DE TEMPÉRATURE ASSEZ ÉTENDU.

$$Eb_{10} = 200 - 250.$$

LA VISCOSITÉ DU DISTILLAT VARIANT TRÉS NETTEMENT ENTRE LES FRACTIONS RECUEILLIS DANS CET INTERVALLE DE TEMPÉRATURE ON ÉTUDIE LE COMPORTEMENT DE CHACUNE D'ELLES DANS L'EXTRACTION DE FURFURAL APRÉS ADDITION DE 10% DE TRICHLORÉTHYLÈNE.

LES DIFFÉRENCES DE COMPORTEMENT DES DIVERSES FRACTIONS ÉTUDIÉES SONT RÉSUMÉES DANS LE TABLEAU CI-DESSOUS.

CES ESSAIS SONT EFFECTUÉS SUR LA MÊME SOLUTION AQUEUSE À 8% DE FURFURAL EN UTILISANT 10% DE SOLVANT PAR RAPPORT AU VOLUME DE LA SOLUTION TRAITÉE.

TABLEAU NO 19

POINT D'EB. DE LA FRACTION		% DU FURFURAL EXTRAIT À LA QUANTITÉ EN SOLUTION	EFFICACITÉ
TEMPÉRATURE	VIDE		
240-241	20	44,1	78,5
215-216	7	46,5	115,0
216-217	7	66,2	195,2
239-250	5	54,6	119,7

COMME LE MONTRE LE TABLEAU PRÉCÉDENT C'EST LA FRACTION DE RÉSINATE BRUT DISTILLANT ENTRÉ 216 ET 217° SOUS 7 MML. DE MERCURE QUI EST DE LOIN LA PLUS ÉFFICACE. IL Y A DONC INTÉRÊT À EMPLOYER UN RÉSINATE AUSSI PUR QUE POSSIBLE EN ÉLIMINANT SOIGNEUSEMENT LES FRACTIONS DE TÊTE.

CONCLUSIONS:

1° - L'ACIDE RÉSINIQUE LIBRE DANS LE RÉSINATE EMPÊCHE L'EXTRACTION DU FURFURAL.

2° - CELLE-CI DÉPEND DE LA PRÉSENCE D'ACIDE RÉSINIQUE LIBRE DANS LE SOLVANT ET PARAÎT INDÉPENDANTE DE L'ACIDITÉ SULFURIQUE ET ACÉTIQUE DE LA SOLUTION DU MOINS AUX CONCENTRATIONS ENVISAGÉES, QUI SONT DE L'ORDRE DE CELLES DES SOLUTIONS OBTENUES PAR HYDROLYSE DES DÉCHETS AGRICOLES.

3° - LES ESTERS RÉSINIQUES N'EXTRAYANT PAR L'ACIDE ACÉTIQUE, PERMETTENT UNE SÉPARATION TOTALE DU FURFURAL DE CET ACIDE PRÉSENT À DE FAIBLES CONCENTRATIONS DANS LES LIQUEURS D'HYDROLYSE OBTENUES DANS L'INDUSTRIE.

4° - POUR DES TENEURS SEMBLABLES EN ACIDE RÉSINIQUE LIBRE, LE RÉSINATE D'ÉTHYLE EST PLUS ÉFFICACE QUE L'ESTER MÉTHYLIQUE.

5° - LA FRACTION DE L'ESTER ÉTHYLIQUE BRUT DISTILLANT ENTRE 216 ET 217 SOUS 7 MML DE MERCURE EST NETTEMENT LA PLUS ÉFFICACE POUR L'EXTRACTION DU FURFURAL.

CECI PARAÎT ÊTRE MOTIVÉ PAR LA DIFFÉRENCE DE VISCOSITÉ DE CES PRODUITS, UN MEILLEUR CONTACT ÉTANT RÉALISÉ ENTRE LE

PRODUIT MOINS VISQUEUX ET LA SOLUTION ÉQUEUSE A EXTRAIRE.

6° - EN PRATIQUE IL FAUT DONC, POUR AVOIR LE MAXIMUM DE FURFURAL À CHAQUE OPÉRATION UTILISER DES ESTERS AUTANT QUE POSSIBLE EXEMPTS D'ACIDE RÉSINIQUE ET AYANT UN DEGRÉ DE PURETÉ SUFFISANT.

IL FAUT DONC ÉLIMINER SOIGNEUSEMENT LES TÊTES DE DISTILLATION DE L'ESTER BRUT SOUILLÉ D'HUILE DE RÉSINE ET NE GARDER QUE LES FRACTIONS DISTILLANT AU DESSUS DE 216° SOUS 7 MML DE MERCURE DANS UN INTERVALLE DE TEMPÉRATURE ASSEZ RESTREINT.

//

ANNEXE À LA PREMIÈRE PARTIE

MÉTHODES DE PRÉPARATION DES SOLVANTS RÉSINIQUES UTILISÉS

ON DONNE ICI BRIÈVEMENT LES MÉTHODES DE PRÉPARATION CONNUES DE CES PRODUITS AINSI QU'UNE MODIFICATION DE DÉTAIL POUR L'ESTÉRIFICATION DE LA COLOPHANE.

HUILE DE RÉSINE

(PYROLYSE DE LA COLOPHANE EN PRÉSENCE DE CHLORURE DE ZINC)

DANS UN BALLON À DISTILLER DE 1.500 C.C. ON INTRODUIT:
500 GR. DE COLOPHANE AVEC 2,5% DE SON POIDS DE CHLORURE DE ZINC ET ON DISTILLE.

ON RECUELLE DE L'EAU AU DÉBUT, PUIS UNE FRACTION INTERMÉDIAIRE APPELÉE "ESSENCE VIVE".

ON LAVE À L'EAU POUR ENLEVER L'ACIDITÉ CHLORHYDRIQUE ET ON DISTILLE.

POUR LES ESSAIS D'EXTRACTION DE FURFURAL ON UTILISE LA FRACTION PASSANT ENTRE 170 ET 216° SOUS 18 MML DE MERCURE.

DÉHYDRORÉSINATE DE MÉTHYLE (DÉHYDROABIÉTATE DE MÉTHYLE)
(DÉSHYDROGÉNATION À 300° DU RÉSINATE DE MÉTHYLE PAR LE FORMIATE DE NICKEL SUR DU CHARBON ACTIF.)

316 GR (1 MOLE) DE RÉSINATE DE MÉTHYLE SONT PORTÉES À 260° DANS UN RÉCIPIENT MUNI D'UN AGITATEUR MÉCANIQUE ET RELIÉ À UN COMPTEUR À GAZ POUR SUIVRE LE DÉPART D'HYDROGÈNE.

ON AJOUTE D'ABORD 12 GR. DE FORMIATE DE NICKEL ADDITIONNÉ DE SON POIDS DE CHARBON ACTIF ET ON PORTE PROGRESSIVE-

MENT LA TEMPÉRATURE À 300° OÙ LA DESHYDROGÉNATION SE DÉCLANCHE VIVEMENT.

AU BOUT DE 15 MINUTES, LE DÉGAGEMENT D'HYDROGÈNE SE RALENTIT ON RAJOUTE 6 GR. DE FORMIATE DE NICKEL ET LE DÉGAGEMENT REPREND. ON TERMINE PAR UNE NOUVELLE ADDITION DE FORMIATE.

ON RÉCOLTE AU TOTAL, APRÈS UNE HEURE DE TRAITEMENT, ENVIRON 20,7 LITRES D'HYDROGÈNE SOIT 92% DE LA QUANTITÉ THÉORIQUE EN PARTANT D'ABIETATE PUR.

ON SÉPARE LE CATALYSEUR PAR FILTRATION À CHAUD ET ON DISTILLE SOUS VIDE.

ON OBTIENT UNE HUILE JAUNE VIF. RDT. = 75%

PRÉPARATION DES ESTERS RÉSINIQUES UTILISÉS COMME SOLVANTS D'EXTRACTION.

ON OBTIENT LES PREMIERS ÉCHANTILLONS DE RÉSINATE D'ÉTHYLE PAR ESTÉRIFICATION DIRECTE DE LA COLOPHANE PAR L'ALCOOL ABSOLU À $240 - 250^{\circ}$.

PAR LA SUITE ON A PRÉPARÉ LES DEUX ESTERS PAR ACTION DES SULFATES DE MÉTHYLE OU D'ÉTHYLE SUR LES SAVONS DE SOUDE CORRESPONDANTS.

RÉSINATE D'ÉTHYLE

MÉTHODE: ESTÉRIFICATION DIRECTE, EN PRÉSENCE D'ÉTAIN COMME CATALYSEUR.

DANS UN AUTOCLAVE DE 1 LITRE ON INTRODUIT:

220 GR. DE COLOPHANE
250 CC. D'ALCOOL ABSOLU
2,5 G D'ÉTAIN (EN MORCEAUX OU DU PAPIER D'ÉTAIN)

ON CHAUFFE 240 - 250° PENDANT ENVIRON 8 HEURES. ON DISTILLE LE PRODUIT OBTENU SOUS VIDE ET ON OBTIENT 240 - 270 GR. D'ESTER ASSEZ CLAIR.

$$EB_{4}^{O} = 204 - 207$$

REMARQUE: - ON OBTIENT AINSI AU BOUT DE 8 HEURES DE CHAUFFAGE UN ESTER RENFERMANT TROP D'ACIDE RÉSINIQUE LIBRE POUR LES EXTRACTION DU FURFURAL.

AVEC 8 HEURES DE CHAUFFAGE L'ESTER CONTIENT 15% D'ACIDITÉ LIBRE EXPRIMÉE EN ACIDE RÉSINIQUE ET AU BOUT DE 13 HEURES CETTE ACIDITÉ EST ENCORE DE 11%.

POUR CETTE RAISON ON PRÉFÈRE PRÉPARER LE RÉSINATE D'ETHYLE PAR LA MÊME MÉTHODE QUE L'ESTER MÉTHYLIQUE, C'EST À DIRE, PAR LE SULFATE D'ALCOYLE. (7).

RÉSINATE D'ÉTHYLE OU DE MÉTHYLE PAR ACTION SUR LEURS RAVONS DE SOUDE OU DE POTASSE DES SULFATES D'ALCOYLES CORRESPONDANTS.

ON FAIT LE SAVON DE SOUDE OU DE POTASSE EN NEUTRALISANT LA COLOPHANE DISSOUTE DANS L'ALCOOL ÉTHYLIQUE PAR DE LA SOUDE OU POTASSE ALCOOLIQUES.

ON AJOUTE 126 G (1 MOLE) DE SULFATE NEUTRE DE MÉTHYLE OU 154 G (1 MOLE) DE SULFATE NEUTRE D'ÉTHYLE PAR MOLE DE SAVON ET ON CHAUFFE AU BAIN MARIE Á REFLUX PENDANT 4-5 HEURES JUSQU'Á CE QUE LE SULFATE DE MÉTHYLE OU D'ÉTHYLE SODÉS OU POTASSÉS FORMÉS SOIENT NETTEMENT SÉPARÉS. ON DISTILLE ENSUITE LE RÉSINATE BRUT SOUS VIDE.

CETTE MÉTHODE EST BEAUCOUP PLUS RAPIDE QUE L'ESTÉRIFICATION DIRECTE À 250° APPLICABLE AUX RÉSINATES D'ÉTHYLE MAIS ELLE SE HEURTE À QUELQUES DIFFICULTÉS, À SAVOIR:

1° - LA SÉPARATION DE L'ESTER ET DES MÉTHYL ET ÉTHYL SULFATE DE SODIUM FORMÉS AU COURS DE LA RÉACTION EST DIFFICILE. IL EST IMPOSSIBLE DE LAVER À L'EAU POUR ENLEVER LE SAVON ALCALIN NON TRANSFORMÉ ÉTANT DONNÉ LA FORMATION D'ÉMULSIONS TRÈS STABLES.

2° - LA DISTILLATION DE L'ESTER EST RENDUE DIFFICILE PAR L'EAU LIBÉRÉE, AU COURS DE LA RÉACTION.

ON ÉVITE CETTE DIFFICULTÉ EN AJOUTANT PENDANT LA DÉCANTATION LA QUANTITÉ SUFFISANTE DE TETRACHLORURE DE CARBONE OU DE TRICHLORÉTHYLÈNE.

CE SONT DE BONS SOLVANTS DES RÉSINATES ET LEUR ADDITION PROVOQUE LA SÉPARATION PRESQUE INSTANTANÉE DE L'EAU. DE CETTE FAÇON ON PEUT MÊME LAVER À L'EAU SANS PROVOQUER LA FORMATION D'ÉMULSIONS.

LA DISTILLATION DU PRODUIT BRUT SE TROUVE AUSSI LARGEMENT FACILITÉE PAR LA SUITE.

ON A ENSUITE ESSAYÉ D'EFFECTUER LA RÉACTION, EN UTILISANT LE TETRACHLORURE DE CARBONE OU LE TRICHLORÉTHYLÈNE MÊME COMME MILIEU RÉACTIONNEL.

CETTE MÉTHODE A PLUSIEURS AVANTAGES SURTOUT DU POINT DE VUE INDUSTRIEL.

ELLE PERMET L'EMPLOI DE LA SOUDE OU DE LA POTASSE EN SOLUTION AQUEUSE POUR LA FORMATION DU SAVON ALCALIN; LA DÉCAN-

TATION DES ESTERS QUI SE TROUVENT AINSI ALOURDIS EST PLUS FACILE, ON PEUT LAVER À L'EAU SANS INCONVÉNIENTS POUR ÉLIMINER LE SAVON ALCALIN NON TRANSFORMÉ AINSI QUE DES TRACES DE MÉTHYLE OU D'ÉTHYLESULFATE ALCALINS; DE PLUS LA DISTILLATION DU RÉSINATE BRUT, PRATIQUEMENT EXEMPT D'EAU, SE TROUVE PLUS AISÉE.

ON A CERTAINEMENT INTÉRÊT À EMPLOYER UN SOLVANT NON MISCIBLE À L'EAU, À POINT D'ÉBULLITION ÉLEVÉ ET DONT LE RÉSINATE EST FACILEMENT SÉPARABLE PAR DISTILLATION.

NÉAMOINS LE RENDEMENT EN RÉSINATE NE SE TROUVE PAS ABAISSÉ PAR L'EMPLOI DE TRICHLORÉTHYLÈNE OU DE TETRACHLORURE DE CARBONE AU LIEU DE L'ALCOOL, QUOIQUE LE POINT D'ÉBULLITION DE CES PRODUITS SOIT INFÉRIEUR À CELUI DE CE DERNIER.

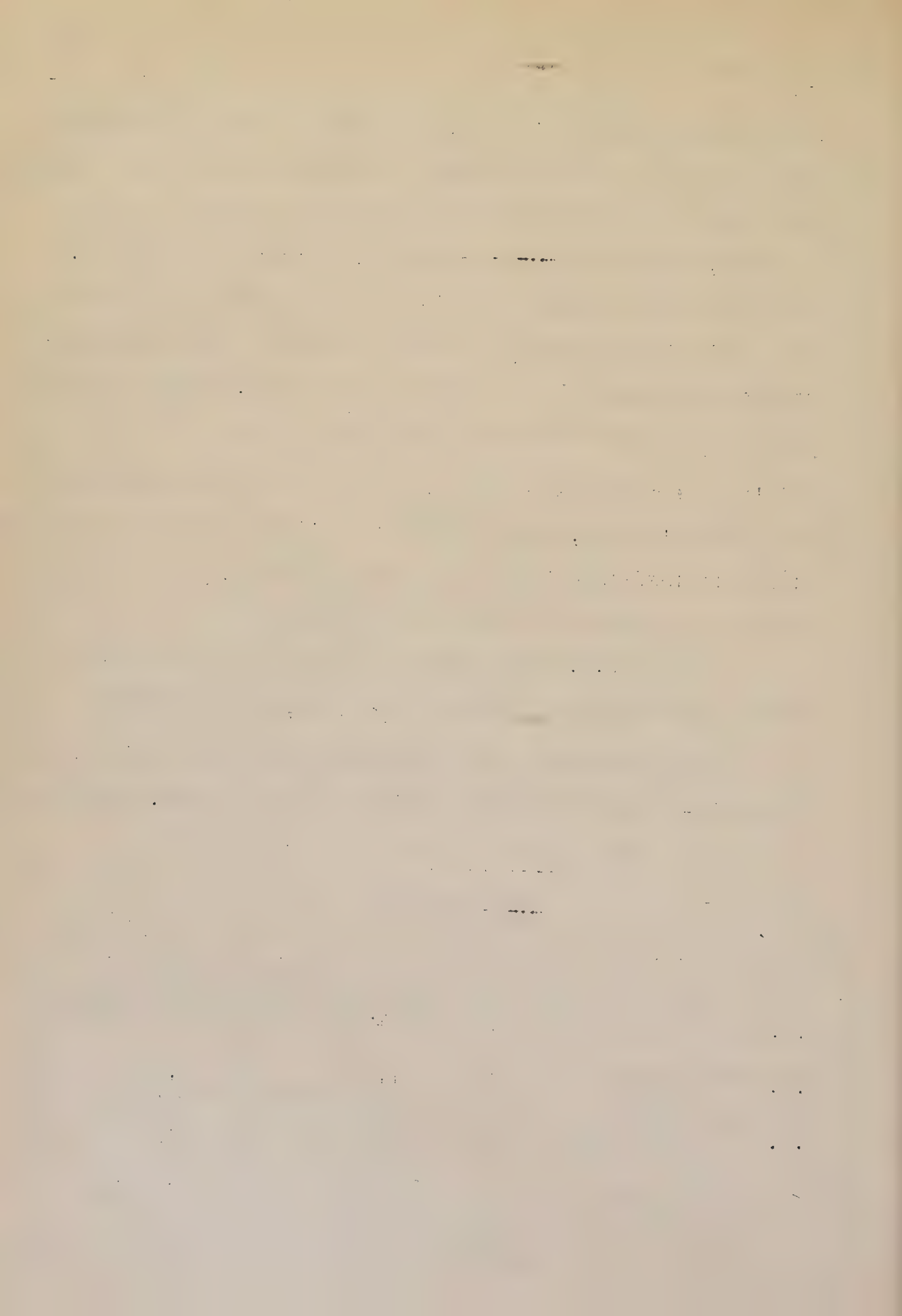
AINSI EN PARTANT DU MÊME ÉCHANTILLON DE COLOPHANE DE DEGRÉ DE PURETÉ W.G. ON OBTIENT LES RENDEMENTS SUIVANTS:

(CES RENDEMENTS SONT CALCULÉS EN SUPPOSANT QUE LA COLOPHANE EST CONSTITUÉE EXCLUSIVEMENT PAR DE L'ACIDE RÉSINIQUE).

1) - DANS L'ALCOOL; ESSAIS PORTANT SUR 302 G.

TABEAU N° 20

TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION DE LA FRACTION RECUEILLIE	POIDS DE CHAQUE FRACTION EN GR.	RDT EN % PAR RAPPORT AU RDT THÉORIQUE
P.E. 232°/17MML	45	
P.E. = 232-235/17MML	115	36,3
P.E. 235°/17MML	90	28,4
TOTAL	250	64,7



2) - DANS LE TETRACHLORURE DE CARBONE;
ESSAIS PORTANT SUR 302 G

TABLEAU N° 21

TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION DE LA FRACTION RECUEILLIE	POIS DE CHAQUE FRACTION EN GR.	RDT EN % PAR RAPPORT AU RDT THÉORIQUE
P.E. < 232/ 17 MML	39	
P.E. = 232-235/ 17 MML	168	53,1
P.E. > 235/ 17 MML	83	26,2
TOTAL	290	79,3

3) - DANS LE TRICHLORÉTHYLÈNE; ESSAIS PORTANT
SUR 302 G.

TABLEAU N° 22

TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION DE LA FRACTION RECUEILLIE	POIDS DE CHAQUE FRACTION EN GR.	RDT EN % PAR RAPPORT AU RDT THÉORIQUE
P.E. 232/ 17 MML	66	
P.E. = 232-235/ 17 MML	172	54,4
P.E. = 235 - 250/ 17 MML	45	14,2
TOTAL	283	68,6

4) - DANS LE TRICHLORÉTHYLÈNE; ESSAI PORTANT SUR 302 G.

TABLEAU N° 23

TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION DE LA FRACTION RECUEILLIE	POIDS DE CHAQUE FRACTION EN GR.	RDY EN % PAR RAPPORT AU RDY THÉORIQUE
P.E. = 230 - 231°/15 MML	72	44,3

CONCLUSIONS: LE RENDEMENT DE L'ESTÉRIFICATION DES ACIDES RÉSI-
NIQUES DE LA COLOPHANE NE SE TROUVE PAS DIMINUÉ
SI L'ON REMPLACE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE PAR LE TE-
TRACHLORURE DE CARBONE OU PAR LE TRICHLORÉTHY-
LÈNE COMME SOLVANT DE RÉACTION. MÊME DANS LE
CAS DU TRICHLORÉTHYLÈNE ON OBTIENT UN RENDEMENT
PLUS ÉLEVÉ EN LA FRACTION LA PLUS CONVENABLE DE
L'ESTER À L'EXTRACTION DU FURFURAL.

//



ESTÉRIFICATION INDIRECTE DE LA COLOPHANE PAR LES SULFATES
D'ALCOYLES DANS LE TRICHLORÉTHYLÈNE OU LE TETRACHLORURE DE
CARBONE COMME SOLVANT.

MODE OPÉRATOIRE: - DISSOUDRE Á CHAUD DANS UN BALLON MUNI
D'UN RÉFRIGÉRANT Á REFLUX:

302 GR. DE COLOPHANE (1 MOLE D'ACIDE RÉSINIQUE) DANS
500 CC. DE TETRACHLORURE DE CARBONE OU DE
TRICHLORÉTHYLÈNE.

NEUTRALISER EN AGITANT VIGOUREUSEMENT EN PRÉSENCE DE PHTALÉINE
DU PHÉNOL PAR DE LA POTASSÉ AQUEUSE (56 GR, ENVIRON DE KOH)
OU PAR DE LA SOUDE AQUEUSE (40 GR. ENVIRON DE NaOH).

AJOUTER APRÉS REFROIDISSEMENT 126 GR. (1 MOLE) DE
SULFATE DIMÉTHYLIQUE OU 154 GR. (1 MOLE) DE SULFATE D'ÉTHYLE).
CHAUFFER AU BAIN MARIE PENDANT 4 Á 5 HEURES.

DÉCANTER L'EAU SURNAGEANTE ET LAVER ABONDAMMENT Á L'EAU
JUSQU'À CE QUE LES EAUX DE LAVAGE SOIENT CLAIRES.

ON ÉVAPORE ENSUITE LE SOLVANT ET ON DISTILLE L'ESTER
SOUS VIDE.

ON OBTIENT 160 Á 170 GR. D'ESTER MÉTHYLIQUE TRÉS CLAIR.

$EB_{17}^0 = 232 - 235$ RDT. = 53 - 54%

II PARTIE

FABRICATION DU FURFURAL

A - PRÉHYDROLYSE

ON A EN VUE DANS CES ESSAIS DE SOLUBILISER LES PRÉCURSEURS DU FURFURAL CONSTITUÉS PRESQUE EXCLUSIVEMENT PAR DES PENTOSANES CONTENUS DANS LE TISSUS VÉGÉTAL DE LA MATIÈRE PREMIÈRE DANS DES CONDITIONS TELLES QU'IL N'Y AIT PAS UNE DÉGRADATION SENSIBLE DE LA CELLULOSE ET QUE LE FURFURAL FORMÉ ACCESSOIREMENT NE SOIT PAS DÉTRUIT D'UNE FAÇON NOTABLE ET D'ENRICHIR ENSUITE PAR DES TRAITEMENTS SUCCESSIFS LES LIQUEURS AINSI OBTENUES.

POUR CELA ON CHAUFFE À REFLUX LA MATIÈRE AVEC UNE SOLUTION À 4,9% D'ACIDE SULFURIQUE. (4). ON ESSORE SUR BUCHNER ET ON FAIT AGIR LA SOLUTION ESSORÉE SUR UNE NOUVELLE QUANTITÉ DE FARINE EN RESPECTANT LE RAPPORT SOLIDE/LIQUIDE CHOISI.

A) - INFLUENCE DE L'ÉTAT DE DIVISION DE LA MATIÈRE PREMIÈRE:

LES ESSAIS I ET II SONT CONDUITS DANS LES MÊMES CONDITIONS DE CONCENTRATION EN ACIDE SULFURIQUE ET AVEC LE MÊME RAPPORT SOLIDE-LIQUIDE ET À LA MÊME TEMPÉRATURE MAIS DANS L'ESSAIS N° I ON TRAITE LES TIGES DE SORGHOS COUPÉES EN MORCEAUX DE 1 CM DE LONGUEUR TANDIS QUE DANS L'ESSAIS N° II ON TRAITE CETTE MÊME MATIÈRE PREMIÈRE À L'ÉTAT DE FARINE ASSEZ FINE.

ESSAIS N° 1TABLEAU N° 24MATIÈRE PREMIÈRE: - TIGES DE SORGHOÉTAT DE LA MATIÈRE PREMIÈRE: MORCEAUX DE 1 CM DE LONGUEURCONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE: 4,9%RAPPORT SOLIDE/LIQUIDE 1/18TEMPÉRATURE: EBULLITION (100)DURÉE DE CHAQUE TRAITEMENT SUCCESSIF: 5 HEURES

TRAITEMENTS SUCCESSIFS	FURFURAL POTENTIEL TOTAL GR/100 CC	% DU FUR- FURAL POT. MIS EN SOLUTION
I	////	////
II	0,30	28,8
III	0,45	28,8
IV	0,56	26,8
V	0,28	10,7

DANS L'ESSAI PRÉCÉDENT ON NE FAIT PAS LA DISTINCTION ENTRE CE QUE L'ON A CONVENU D'APPELER FURFURAL POTENTIEL TOTAL ET FURFURAL POTENTIEL, AUTREMENT DIT, ON NE DISTINGUE PAS LA PARTIE DU FURFURAL POTENTIEL MISE EN SOLUTION SANS ÊTRE TRANSFORMÉE EN FURFURAL DE LA PARTIE DE CE FURFURAL POTENTIEL DÉJÀ TRANSFORMÉE EN FURFURAL AU COURS DE CET ESSAI.

LE TABLEAU CI-DESSUS MONTRE QU'IL Y A UNE CONCENTRATION LIMITE EN FURFURAL POTENTIEL TOTAL; C'EST À DIRE EN MÉLANGE DE PENTOSANES ET DE FURFURAL AU DESSUS DE LAQUELLE DANS LES CONDITIONS DE L'ESSAI PRÉCÉDENT CELLE-CI COMMENCE À DÉCROÎTRE.

ON CHERCHE DANS LES ESSAIS II III ET IV LA CAUSE DE CETTE DIMINUTION DU FURFURAL POTENTIEL TOTAL.

POUR CELA ON OPÈRE DANS DES CONDITIONS D'ACIDITÉ ET DE TEMPÉRATURE TELLES QUE LA POLYMÉRISATION DU FURFUBAL ACCESSOIREMENT FORMÉ AU COURS DE LA PRÉHYDROLYSE SOIT NÉGLIGEABLE PENDANT TOUTE LA DURÉE DES TRAITEMENTS SUCCESSIFS. (4).

ON DOSE LE FURFURAL LIBRE ET LE FURFURAL POTENTIEL À LA FIN DE CHAQUE OPÉRATION ET ON CONSTATE QUE LA DIMINUTION DE LA QUANTITÉ DE FURFURAL POTENTIEL COINCIDE AVEC LA DIMINUTION DU FURFURAL FORMÉ.

ON ATTRIBUE CE PHÉNOMÈNE À UNE RÉACTION POSSIBLE ENTRE LE FURFURAL ET SES PRÉCURSEURS EN VOIE DE TRANSFORMATION ET, POUR ESSAYER DE METTRE CETTE RÉACTION EN ÉVIDENCE ON RÉPÈTE LES ESSAIS PRÉCÉDENTS EN EXTRAYANT LE FURFURAL FORMÉ AVANT DE FAIRE AGIR LES LIQUEURS SUR UNE NOUVELLE QUANTITÉ DE MATIÈRE PREMIÈRE.

ESSAI NO II

TABLEAU NO 25

MATIÈRE PREMIÈRE: TIGES DE SORGHOS

ETAT DE LA MATIÈRE PREMIÈRE: FARINE

CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE: 4,9%

RAPPORT SOLIDE-LIQUIDE: 1/18

TEMPÉRATURE: ÉBULLITION (100°).

DURÉE DE CHAQUE TRAITEMENT SUCCESSIF: 1 HEURE

TRAITEMENTS SUCCESSIFS	FURFURAL EN GR.		% DU FURFURAL POTENTIEL TRAITÉ MIS EN SOLUTION SOUS FORME DE:		
	POTENTIEL	LIBRE	POTENTIEL	LIBRE	TOTAL
I	3,5	1	67,6	18,8	86,5
II	7,2	1,8	69,2	17,3	86,5
III	11,6	2,4	78,2	11,5	89,7
IV	15,2	2,8	73,1	13,4	86,5
V	17,6	3,4	67,6	13,0	80,7
VI	14,8	2,2	47,4	7,0	54,5

EN TRAITANT LA MÊME MATIÈRE PREMIÈRE (TIGES DE SORGHO) À L'ÉTAT DE MORCEAUX DE 1 CM DE LONGUEUR ET À L'ÉTAT DE FARINE, TOUTES CONDITIONS ÉGALES PAR AILLEURS, ON SOLUBILISE DANS LE PREMIER CAS 28% DU FURFURAL POTENTIEL TRAITÉ PAR ÉBULLITION PENDANT 5 HEURES CONTRE 86% DE CETTE QUANTITÉ DANS LE SECOND CAS PAR UN TRAITEMENT PENDANT 1 HEURE À PEINE.

B - ENRICHISSEMENT DES LIQUEURS DE PRÉHYDROLYSE

ON REMARQUE DANS LE TABUEAU PRÉCÉDENT QU'À PARTIR D'UNE CERTAINE LIMITE LE FURFURAL LIBRE FORMÉ SE DETRUIT ET

QUE CETTE DESTRUCTION S'ACCOMPAGNE D'UNE PERTE EN PRÉCURSEURS DE FURFURAL MIS EN SOLUTION.

ON FAIT ENSUITE UN NOUVEL ESSAI AVEC UNE MATIÈRE PREMIÈRE PLUS RICHE EN FURFURAL POTENTIEL ET EN RÉDUISANT LE TEMPS DE CHAQUE TRAITEMENT SUCCESSIF.

DE CETTE FAÇON ON A MOINS DE FURFURAL LIBRE PAR RAPPORT À LA QUANTITÉ DE PRÉCURSEURS SOLUBILISÉS ET LE RAPPORT SOLIDE/LIQUIDE ÉTANT LE MÊME, LES CONCENTRATIONS SONT DIFFÉRENTES,

ON VERRA QU'AUX ERREURS DE DOSAGE PRÈS LA DISPARITION DE FURFURAL ET DE PRÉCURSEURS SOLUBILISÉS SE FAIT DANS LA MÊME PROPORTION.

ESSAIS N° III

TABLEAU N° 26

MATIÈRE PREMIÈRE: BAGASSE DE CANNE À SUCRE

RAPPORT SOLIDE-LIQUIDE: 1/18

TEMPÉRATURE: EBULLITION (100°)

CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE: 4,9%

TEMPS DE CHAQUE TRAITEMENT SUCCESSIF: 30 MINUTES

TRAITEMENTS SUCCESSIFS	FURFURAL EN GR.		% DU FURFURAL POTENTIEL TRAITÉ MIS EN SOLUTION SOUS FORME DE:		
	POTENTIEL	LIBRE	POTENTIEL	LIBRE	TOTAL
I	5,4	0,6	53,3	6,7	62
II	9,7	1,3	55,2	7,3	62,5
III	14,5	1,5	61,0	5,6	66,6
IV	22,1	1,9	62,8	5,3	68,1
V	20,1	//	45,7	4,3	50,0
VI	19,4	0,6	36,7	1,1	37,8

EN COMPARANT LES ESSAIS II ET III, L'UN EFFECTUÉ SUR DES TIGES DE SORCHO, L'AUTRE SUR DE LA BAGASSE DE CANNE À SUCRE IL APPARAÎT QUE DANS LE PREMIER CAS LA DISPARATION DE 2,8 GR. DE FURFURAL POTENTIEL S'ACCOMPAGNE DE LA PERTE DE 1,2 GR. DE FURFURAL ET QUE DANS LE SECOND CAS À 1,3 GR. DE FURFURAL CORRESPONDENT 3,9 GR. DE FURFURAL POTENTIEL.

D'APRÈS L'ÉQUATION DE DOSAGE GÉNÉRALEMENT ADMISE 1,2 GR. DE FURFURAL CORRESPONDENT DANS LE PREMIER CAS À 3,8 GR. DE PENTOSANES ET DANS LE SECOND À 3,7 GR.

POUR METTRE EN ÉVIDENCE LA RÉACTION DU FURFURAL SUR SES PRÉCURSEURS ON EFFECTUE UN ESSAI DANS LEQUEL ON EXTRAÎT LE FURFURAL À LA FIN DE CHAQUE TRAITEMENT SUCCESSIF AVANT QUE CELUI-CI N'AIT EUT LE TEMPS DE RÉAGIR.

ESSAI N° IV

MATIÈRE PREMIÈRE: BALLE DE MAIS

(CET ESSAI A ÉTÉ EFFECTUÉ AU MOIS DE MAI, LA MATIÈRE PREMIÈRE AYANT ÉTÉ PROBABLEMENT STOCKÉ À L'AIR)

ÉTAT DE LA MATIÈRE PREMIÈRE: BROYÉE EN MORCEAUX DE LA GRANDEUR D'UN POUCE.

CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE: 4,9%

RAPPORT SOLIDE/LIQUIDE: 1/18

TEMPÉRATURE: EBULLITION (100°)

DURÉE DE CHAQUE TRAITEMENT: 1 HEURE ENVIRON

DANS CET ESSAI ON NE LAVE PAS À L'EAU LE RÉSIDU RESTANT SUR LE FILTRE APRÈS LA SÉPARATION DES LIQUEURS SULFURIQUES DE LA BALLE DE MAIS. CELLE-CI RESTE IMPRÉGNÉE PAR UNE QUANTITÉ IMPORTANTE DE LIQUIDE ET DE CE FAIT LE RENDEMENT DE LA DISSOLUTION DES PRÉCURSEURS DE FURFURAL NE PEUT PAS ÊTRE COMPARÉ AUX RENDEMENTS ÉNONCÉS PLUS HAUT. À LA FIN DE CHAQUE TRAITEMENT, APRÈS FILTRATION DU RÉSIDU ON EXTRAIT LE FURFURAL LIBRE À L'AIDE DE TRICHLORÉTHYLÈNE, ET ON COMPLÈTE AU VOLUME INITIAL PAR DE L'ACIDE SULFURIQUE À 4,9%. ON PRÉLÈVE À CE MOMENT UN ÉCHANTILLON POUR DOSAGE ET ON FAIT AGIR LA SOLUTION MÈRE SUR UNE NOUVELLE QUANTITÉ DE MAIS.

L'EXTRACTION DU FURFURAL À PARTIR DE CES SOLUTIONS FAITE À FROID PAR LE TRICHLORÉTHYLÈNE, CONDUIT SOUVENT À LA FORMATION D'ÉMULSIONS GÊNANTES MAIS QUE L'ON PEUT FACILEMENT ÉVITER EN SATURANT AU PRÉALABLE LA SOLUTION À ÉPUISER PAR DU CHLORURE DE SODIUM.

L'ESSAI CI-DESSUS PERMET DE VÉRIFIER S'IL YA UNE DIMINUTION OU SI, AU CONTRAIRE DES ESSAIS PRÉCÉDENTS, IL Y A UNE SI AUGMENTATION CONSTANTE DE FURFURAL POTENTIEL TOTAL, LE FURFURAL FORMÉ ÉTANT ENLEVÉ AU MILIEU RÉACTIONNEL AVANT D'AVOIR EUT LE TEMPS D'ENTRER EN RÉACTION.

LES RÉSULTATS SONT RÉSUMÉS DANS LE TABLEAU CI-APRÈS. ON NE DONNE PAS DANS CE TABLEAU LES TENEURS DES LIQUEURS APRÈS TOUS LES 4 PREMIERS TRAITEMENTS.

TABLEAU N° 27

TRAITEMENTS SUCCESSIFS	FURFURAL POTENTIEL EN GR.	% DU FURFURAL POTENTIEL MIS EN SOLUTION
I	////	////
II	28,8	41,2
III	////	////
IV	////	////
V	50,5	53,8
VI	55,6	39,6
VII	65,1	39,7

CONCLUSIONS: - ON A VUE QUE L'ÉTAT DE DIVISION DE LA MATIÈRE PREMIÈRE TRAITÉE À UNE GRANDE INFLUENCE SUR LA SOLUBILISATION DES PRÉCURSEURS DE FURFURAL. D'UN AUTRE COTÉ IL PARAÎT Y AVOIR EFFECTIVEMENT UNE RÉACTION ENTRE LE FURFURAL FORMÉ ET SES PRÉCURSEURS EN VOIE DE TRANSFORMATION, DÉJÀ PENDANT LA PRÉHYDROLYSE. POUR CELA NOUS NOUS BASONS SUR LES OBSERVATIONS SUIVANTES:

1° - LA CONCENTRATION MAXIMA EN PRÉCURSEURS DE FURFURAL EST PLUS FAIBLE DANS LES LIQUEURS OU IL Y A PLUS DE FURFURAL LIBRE FORMÉ, POUR LA MÊME QUANTITÉ DE PRÉCURSEURS SOLUBILISÉS.

2° - LA VALEUR DU FURFURAL POTENTIEL NE DIMINUE PAS EN OPÉRANT DANS LES MÊMES CONDITIONS DE CONCENTRATION EN ACIDE SULFURIQUE ET DE TEMPÉRATURE SI ON EXTRAIT LE FURFURAL FORMÉ À CHAQUE OPÉRATION AVANT QU'IL AIT EUT LE TEMPS DE RÉAGIR. (ESSAI N° IV).

THE HISTORY OF THE

REIGN OF

CHARLES THE FIRST

BY

JOHN

WILKINS

OF THE MIDDLE TEMPLE

ESQ.

LONDON: Printed by J. Streater, at the Sign of the Gun, in St. Dunstons Church-yard, 1650.

THE HISTORY OF THE

REIGN OF

CHARLES THE FIRST

BY

JOHN

WILKINS

OF THE MIDDLE TEMPLE

ESQ.

LONDON:

Printed by J. Streater,

at the Sign of the Gun,

in St. Dunstons Church-yard,

30 - DANS TOUS LES ESSAIS ON CONSTATE UNE DISPARITION DE 1 GR. DE FURFURAL POUR UNE DISPARITION ALLANT DE 2,07 À 2,33 GR. DE FURFURAL POTENTIEL SOIT, EN SUPOSANT QUE TOUT CE FURFURAL POTENTIEL SE TROUVE SOUS FORME DE PENTOSANES QUE LA PERTE DE 1 GR. DE FURFURAL S'ACCOMPAGNE DE LA PERTE DE 2,3 À 2,8 GR. DE PENTOSANE ET CECI SUR DES MATIÈRES PREMIÈRES DIFFÉRENTES.

CECI NOUS SUGGÈRE QUE LE FAIBLE RENDEMENTS DE LA TRANSFORMATION DES PRÉCURSEURS DE FURFURAL EN CELUI-CI N'EST PAS ATTRIBUABLE UNIQUEMENT À LA POLYMÉRISATION DU FURFURAL PAR LA CHALEUR EN PRÉSENCE DE L'ACIDE NÉCESSAIRE À L'HYDROLYSE, MAIS AUSSI ET POUR UNE LARGE PART À LA RÉACTION DE CELUI-CI SUR SES PRÉCURSEURS.

POUR CETTE RAISON ON ESSAIE D'AMMÉLIORER LE RENDEMENT DE LA FABRICATION DU FURFURAL PAR INTRODUCTION DANS LE MILIEU RÉACTIONNEL D'UN SOLVANT DU FURFURAL NON MISCIBLE À L'EAU QUI L'ISOLERAIT DU CONTACT DE SES PRÉCURSEURS EN VOIE DE TRANSFORMATION ET QUI DE PLUS, RÉPARTISSANT CELUI-CI ENTRE LES DEUX COUCHES DIMINUE SA CONCENTRATION EN CHACUNE D'ELLES.

NOUS ALLONS ENVISAGER À PRÉSENT LES FACTEURS EXERÇANT UNE INFLUENCE SUR LA MISE EN SOLUTION DES PRÉCURSEURS DU FURFURAL CONTENUS DANS LA MATIÈRE PREMIÈRE.

c) - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LA PRÉHYDROLYSE.

IL EST CONNU QUE L'ORIGINE DES PRÉCURSEURS DE FURFURAL N'A QU'UNE TRÈS FAIBLE INFLUENCE SUR LA MARCHE DE LA RÉACTION ET SUR LE RENDEMENT EN FURFURAL. (4)

PAR CONTRE, COMME ON VIENT DE LE VOIR, L'ÉTAT DE DIVISION DE LA MATIÈRE TRAITÉE, JOUE UN RÔLE IMPORTANT.

DANS LES ESSAIS QUI SUIVENT ON OPÈRE SUR DU SON DE BLÉ ET ON SE PROPOSE D'ÉTUDIER L'INFLUENCE POUR UN TEMPS DE RÉACTION DONNÉ, DE LA CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE EN FONCTION DU RAPPORT SOLIDE/LIQUIDE SUR LA SOLUBILISATION PENDANT LA PRÉHYDROLYSE DES PRÉCURSEURS DE FURFURAL ET SUR LA TRANSFORMATION DE CEUX-CI EN FURFURAL.

MODE OPÉRATOIRE: DANS UN BALLON ON FAIT BOUILLIR À REFLUX 50 GR DE SON DE BLÉ AVEC LE VOLUME D'ACIDE NÉCESSAIRE POUR ÉTABLIR LE RAPPORT SOLIDE/LIQUIDE CHOISI. AU BOUT D'UNE HEURE D'ÉBULLITION ON ÉSSORE SUR BUCHNER ET ON LAVE LE RÉSIDU À L'EAU; ON RÉUNIT LES EAUX DE LAVAGE ET LA LIQUEUR FILTRÉE POUR DOSAGE.

RÉSULTATS: ON EXPRIME LES RÉSULTATS EN % DU FURFURAL POTENTIEL TRAITÉ MIS EN SOLUTION SOUS FORME DE FURFURAL POTENTIEL ET DE FURFURAL LIBRE. ON APPELLE "HIDROLYSAT" L'ENSEMBLE DE LA LIQUEUR FILTRÉE ADDITIONNÉE DES EAUX DE LAVAGE DU RÉSIDU.

ON DOSE LE FURFURAL LIBRE PAR LA MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE AU BROMURE-BROMATE DE POTASSIUM APRÉS AVOIR DÉCOLORÉ AU PRÉALABLE LA SOLUTION PAR DU CHARBON ACTIF.

L'ADSORPTION DU FURFURAL PAR LE CHARBON ACTIF PARAÎT INDÉCELABLE PAR DOSAGE SAUF AVEC CERTAINS CHARBONS ACTIVÉS AU CHLORURE DE ZINC ET AVEC DE TRÈS FORTES DOSES DE CHARBONS EN OPÉRANT À CHAUD.

LES RÉSULTATS SONT EXPRIMÉS DANS LE TABLEAU CI-APRÈS

TABLEAU N° 28

HYDROLYSAT

% DU FURFURAL POTENTIEL MIS EN SOLUTION
SOUS FORME DE :

	FURFURAL LIBRE			FURFURAL POTENTIEL			FURFURAL POTENTIEL TOTAL		
	RAPPORT			SOLIDE/LIQUIDE					
CONC. EN ACIDE SULFURIQUE	1/5	1/10	1/20	1/5	1/10	1/20	1/5	1/10	1/20
0	(/)	(/)	(/)	1,8	N.D.	N.D.	1,8	N.D.	N.D.
0,8 N	(/)	(/)	TR.	56,8	75,6	83,3	56,8	75,6	83,5
1,82 N	11,3	13,3	13,3	58,0	48,9	78,7	69,3	62,2	84,4
3,92 N	17,3	17,3	17,5	45,2	60,0	65,5	63,5	77,3	86,0

(/) - NÉANT

N.D. - QUANTITÉ INSUFFISANTE POUR DOSAGE

TR. - TRACES

ON A CONSIDÉRÉ COMME EXEMPTES DE FURFURAL DES SOLUTIONS
DONNANT UNE COLORATION À PEINE VISIBLE AVEC L'ACETATE D'ANILINE

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS:

1° - IL PARAÎT POSSIBLE D'EXTRAIRE DU SON DE BLÉ PAR L'ACIDE SULFURIQUE, À 100° PENDANT UNE HEURE, LES PRÉCURSEURS DE FURFURAL SANS LES TRANSFORMER PARTIELLEMENT EN CELUI-CI AVEC UN RENDEMENT DE L'ORDRE DE 80%.

2° - D'AUTRE PART ON VOIT QUE L'ON N'A PAS INTÉRÊT À EMPLOYER POUR LA PRÉHYDROLYSE UN ACIDE TROP CONCENTRÉ.

EN EFFET LA SOLUBILISATION DES PRÉCURSEURS DE FURFURAL N'EST PAS SENSIBLEMENT ACCRUE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE L'ACIDE; ON A SEULEMENT UNE PROPORTION PLUS FORTE DE PRÉCURSEURS TRANSFORMÉS EN FURFURAL AVEC EN MÊME TEMPS UNE DÉGRADATION PLUS POUSSÉE DE LA CELLULOSE.

3° - POUR UNE CONCENTRATION DONNÉE EN ACIDE, ON EXTRAIT COMME IL EST NATUREL, D'AVANTAGE DE PRÉCURSEURS DE FURFURAL AVEC UN RAPPORT SOLIDE/LIQUIDE PLUS FAIBLE MAIS CE RAPPORT PARAÎT SANS INFLUENCE SUR LA PROPORTION DE FURFURAL FORMÉ.

COMME ON LE VERRA EN DÉTAIL PLUS LOIN, LE FAIT DE POUVOIR CONDUIRE LA PRÉHYDROLYSE AVEC UNE CONCENTRATION DE L'ORDRE DE 5% EN ACIDE SULFURIQUE EST PARTICULIÈREMENT INTÉRESSANT POUR LA FABRICATION DU FURFURAL PAR UN PROCÉDÉ EN DEUX ÉTAPES, LA CONVERSION PENTOSE-FURFURAL SE FAISANT DANS LES MEILLEURS CONDITIONS EN PRÉSENCE DE SOLVANT À CETTE CONCENTRATION EN ACIDE.

B - HYDROLYSE

DANS LE PRÉSENT CHAPITRE ON ÉTUDIE LA FABRICATION DU FURFURAL À PARTIR DES LIQUEURS DE PRÉHYDROLYSE À LA TEMPÉRATURE

D'ÉBULLITION DE CES SOLUTIONS SOUS LA PRÉSSION ATMOSPHERIQUE ET À PLUS HAUTE TEMPÉRATURE SOUS PRÉSSION EN COMPARANT DANS LES DEUX CAS LES PROCÉDÉS EN DEUX ÉTAPES AVEC LES PROCÉDÉS EN UNE SEULE ÉTAPE.

A) - A LA TEMPÉRATURE AMBIANTE:

ON CONSTATE LA DIMINUTION DE LA TENEUR EN FURFURAL POTENTIEL DES SOLUTIONS DE PRÉHYDROLYSE CONSERVÉES LONGTEMPS, AINSI QUE L'AUGMENTATION DE LEUR TENEUR EN FURFURAL LIBRE.

ON FAIT ENSUITE DES DOSAGES PÉRIODIQUES SUR DES LIQUEURS DE PRÉHYDROLYSE DU SON DE BLÉ RAMENÉES À DES TENEURS DIFFÉRENTES EN ACIDE SULFURIQUE. DANS CES CONDITIONS LA FORMATION DU FURFURAL EST EXTRÊMEMENT LENTE ET ELLE VARIE SENSIBLEMENT ENTRE DES ÉCHANTILLONS APPAREMMENT IDENTIQUES. ELLE PARAÎT AUGMENTER AVEC LA CONCENTRATION DE L'ACIDE DANS UN INTERVALLE DE CONCENTRATIONS ASSEZ RESTREINT, SITUÉ DANS LA ZONE DES FAIBLES CONCENTRATIONS, MAIS LA RÉACTION PARAÎT S'ARRÊTER AU DESSUS D'UNE TENEUR DE L'ORDRE DE 15% EN ACIDE.

B) - A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE

LA VITESSE DE FORMATION DU FURFURAL EN PROLONGEANT LA PRÉHYDROLYSE PAR ÉBULLITION À REFLUX MÊME EN AUGMENTANT LA CONCENTRATION EN ACIDE, EST BIEN TROP FAIBLE POUR QU'UN TEL PROCÉDÉ AIT UN INTÉRÊT INDUSTRIEL.

DÉS QUE L'ON OPÈRE AVEC UNE SOLUTION ACIDE AYANT UNE CONCENTRATION SUPÉRIEURE À 5% IL EST NÉCESSAIRE D'ÉLIMINER

RAPIDEMENT PAR DISTILLATION LE FURFURAL AU FUR ET À MESURE DE SA FORMATION, POUR ÉVITER SA DESTRUCTION. DANS UN PROCÉDÉ EN UNE SEULE ÉTAPE SI ON PART D'UNE MATIÈRE PREMIÈRE RICHE EN FURFURAL POTENTIEL LE DISTILLAT SE SÉPARE EN DEUX COUCHES, ET ON ÉLIMINE LA MAJEURE PARTIE DU FURFURAL FORMÉ PAR DÉCANTATION AVANT DE FAIRE REVENIR LA SECONDE COUCHE DU CONDENSAT ENCORE RICHE EN FURFURAL AU SEIN DU MILIEU RÉACTIONNEL. SI LA MATIÈRE N'EST PAS SUFFISAMMENT RICHE EN FURFURAL POTENTIEL, LE DISTILLAT EST À UNE SEULE COUCHE ET ON DOIT FIXER LE FURFURAL FORMÉ PAR UN SOLVANT.

UN TEL PROCÉDÉ EXIGE LA DISTILLATION D'ÉNORMES QUANTITÉS D'EAU. LE PROBLÈME SE POSE ÉGALEMENT DANS LE CAS DES PROCÉDÉS EN DEUX ÉTAPES LORSQUE LA MATIÈRE PREMIÈRE N'EST PAS RICHE.

ON FAIT NÉANMOINS DES ESSAIS AVEC DES SOLUTIONS À DE DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS EN ACIDE SULFURIQUE EN LES CHAUFFANT À REFLUX EN PRÉSENCE D'UN SOLVANT D'EXTRACTION POUR ÉVITER LA NÉCESSITÉ D'ÉLIMINER LE FURFURAL FORMÉ PAR DISTILLATION.

POUR COMPARER LA VITESSE DE FORMATION DU FURFURAL DANS CES CONDITIONS ET LE RENDEMENT DE L'HYDROLYSE À 100° ON FAIT ENSUITE UN ESSAI EN UNE SEULE ÉTAPE DANS LEQUEL LA RÉACTION EST CONDUITE EN L'ABSENCE DE SOLVANT.

1 - EN PRÉSENCE DE SOLVANT (TRICHLORÉTHYLÈNE)

ON CHAUFFE À REFLUX EN PRÉSENCE DE TRICHLORÉTHYLÈNE ET AVEC UNE AGITATION VIGOUREUSE UNE LIQUEUR DE PRÉHYDROLYSE

RAMENÉE À DES TENEURS DIFFÉRENTES EN ACIDE SULFURIQUE CONTENANT AVEC LES PRÉCURSEURS DE FURFURAL UN PEU DE FURFURAL LIBRE EN SOLUTION. AU BOUT D'UN TEMPS DONNÉ ON SÉPARE PAR DÉCANTATION LE SOLVANT ET LA COUCHE AQUEUSE. ON AJOUTE UNE NOUVELLE QUANTITÉ DE SOLVANT FRAIS ET ON POURSUIT LA RÉACTION.

LA RÉACTION EST TRÈS LENTE ET EXIGE DE FORTES CONCENTRATIONS EN ACIDE SULFURIQUE.

AINSI, AVEC DE L'ACIDE SULFURIQUE À 12,5% LE RENDEMENT N'EST QUE DE 3,6% PAR RAPPORT AU FURFURAL POTENTIEL CONTENU DANS LA LIQUEUR DE PRÉHYDROLYSE PAR UN TRAITEMENT DE 1 HEURE; CE RENDEMENT EST DE 18% EN FAISANT 5 TRAITEMENTS DE 2 HEURES.

AVEC UNE CONCENTRATION DE 16% EN ACIDE SULFURIQUE LE RENDEMENT EST DE 10% EN FAISANT 2 TRAITEMENTS DE 20 MINUTES.

SI ON AUGMENTE LA CONCENTRATION DE L'ACIDE JUSQU'À 37,7% LE RENDEMENT EST PLUS ÉLEVÉ; IL EST DE 27% AVEC UN TRAITEMENT DE 30 MINUTES.

2 - PROCÉDÉ EN UNE SEULE ÉTAPE EN L'ABSENCE DE SOLVANT.

POUR SUIVRE L'ÉVOLUTION DE LA RÉACTION DE FORMATION DU FURFURAL À 100° ET TROUVER LE RENDEMENT MAXIMUM QUE L'ON PEUT ESPÉRER EN OPÉRANT EN L'ABSENCE DE SOLVANT ON UTILISE UN MONTAGE PERMETTANT LA DESTRUCTION D'UN MINIMUM DE FURFURAL.

CELUI-CI EST ENLEVÉ RAPIDEMENT DU MILIEU RÉACTIONNEL PAR DISTILLATION AZÉOTROPIQUE ET, PAR L'INTERMÉDIAIRE D'UN EXTRACTEUR ÉFFICACE LIQUIDE-LIQUIDE CONTENANT DU TRICHLORÉTHYLÈNE, IL EST COMPLÈTEMENT EXTRAIT AVANT QUE LE CONDENSAT RETOURNE AU BALLON OU SE POURSUIT L'HYDROLYSE. DE CETTE FAÇON LE

RAPPORT SOLIDE/LIQUIDE EST MAINTENU CONSTANT AINSI QUE LA CONCENTRATION EN ACIDE. LE FURFURAL RESTE UN MINIMUM DE TEMPS APRÈS SA FORMATION DANS LE MILIEU RÉACTIONNEL.

L'EXTRACTEUR EST GRADUÉ EN VOLUME, DE FAÇON À CE QUE L'ON PUISSE SUIVRE FACILEMENT LA FORMATION DU FURFURAL D'APRÈS L'AUGMENTATION DE VOLUME DE LA COUCHE DE SOLVANT.

AU DÉBUT L'EXTRACTEUR CONTIENT LE SOLVANT SURMONTÉ PAR UNE COUCHE D'EAU JUSQU'AU NIVEAU DE SON TROP-PLEIN. AU FUR ET À MESURE QUE LE SOLVANT S'ENRICHIT EN FURFURAL, LE VOLUME DE LA COUCHE INFÉRIEURE AUGMENTE. CONNAISSANT LA SOLUBILITÉ DE L'EAU DANS LE TRICHLORÉTHYLÈNE ET EN MESURANT CETTE AUGMENTATION DE VOLUME ON A LE POIDS DE FURFURAL FORMÉ.

CET ESSAI EST EFFECTUÉ SUR DE LA FARINE DE TIGES DE SORGHO DANS LES CONDITIONS SUIVANTES:

CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE: - 9,8%

RAPPORT SOLIDE/LIQUIDE: 1/6

TEMPÉRATURE: CELLE DE LA DISTILLATION DU MÉLANGE (100°)

TABLEAU N° 29

TEMPS	AUGMENTATION DE VOLUME DU SOLVANT EN CC.	POIDS DE FURFURAL FORMÉ	RDT (//)
5 MIN.	5	5,5	
15 MIN.	12	13,2	27,5
30 MIN.	13	14,3	29,7
60 MIN.	15	16,5	34,3
2,5 H.	17	18,7	38,9
4 H.	18	19,8	41,2
7 H.	25	27,5	51,2
22 H.	33	36,3	73,5
30 H.	33	36,3	73,5

(//) - RENDEMENT EN % PAR RAPPORT AU FURFURAL POTENTIEL TRAITÉ.

A LA FIN DE L'OPÉRATION ON SÉPARE LE SOLVANT ET LA COUCHE AQUEUSE CONTENUE DANS L'EXTRACTEUR.

LA COUCHE AQUEUSE EST EXEMPTÉ DE FURFURAL. (RÉACTION NÉGATIVE À L'ACÉTATE D'ANILINE.) ON DOSE LE FURFURAL DISSOUS DANS LE TRICHLORÉTHYLÈNE CE QUI PERMET DE CONTROLER LE RENDEMENT ENONCÉ DANS LE TABLEAU PRÉCÉDENT.

ON EFFECTUE CET ESSAI QUATRE FOIS ET, SUIVANT LA RAPIDITÉ DE LA DISTILLATION ON A AU DÉBUT DE L'OPÉRATION DES VITESSES DE FORMATION DU FURFURAL LÉGÈREMENT DIFFÉRENTES, MAIS LE RENDEMENT FINAL EST TOUJOURS LE MÊME.

LE RÉSIDU DE SORGHO APRÈS LE TRAITEMENT EST CONSTITUÉ PAR DEUX FRACTIONS BIEN DISTINCTES :

LE RÉSIDU PROVENANT DE L'ATTAQUE DE LA MOELLE SE PRÉSENTANT À L'ÉTAT HUMIDE COMME UNE BOUE.

LE RÉSIDU PROVENANT DE L'ÉCORCE QUI SE PRÉSENTE SOUS FORME FIBREUSE.

APRÈS LAVAGE SOIGNÉ À L'EAU ON SÈCHE À L'ÉTUVE ET ON DOSE LE FURFURAL POTENTIEL DANS CHAQUE FRACTION DU RÉSIDU. ON TROUVE QUE LA MOELLE GARDE 0,67% DE FURFURAL POTENTIEL CALCULÉ PAR RAPPORT À LA MATIÈRE SÈCHE ET QUE L'ÉCORCE EN GARDE 0,86%.

CECI REPRÉSENTE ENVIRON LES 10% DU FURFURAL POTENTIEL TRAITÉ. EN EFFET LA PROPORTION EN POIDS DE L'ÉCORCE ÉTANT BEAUCOUP PLUS GRANDE QUE CELLE DE LA MOELLE, EN ADMETTANT QUE LES 451 GR. DE MATIÈRE SÈCHE CORRESPONDANT AUX 500 GR. DE FARINE TRAITÉE GARDENT 0,80% DE LEUR POIDS DE FURFURAL POTENTIEL NON TRANSFORMÉ, ON VOIT QU'IL RESTE DANS LA FARINE DE SORGHO AINSI TRAITÉE 3,6 GR. DE FURFURAL POTENTIEL NON TRANSFORMÉ EN FURFURAL SOIT 7,7% DU FURFURAL POTENTIEL ET QUE 16,5% DU FURFURAL POTENTIEL TRAITÉ SONT DÉTRUITS PENDANT LA RÉACTION.

CONCLUSIONS:

1° - ON VOIT QUE LA TRANSFORMATION EN FURFURAL DU FURFURAL POTENTIEL DE L'ÉCORCE DE SORGHO EST NETTEMENT PLUS DIFFICILE QUE LA TRANSFORMATION DE LA MOELLE.

LES RÉSULTATS OBTENUS PAR DIVERS AUTEURS SUR LE RENDMENT EN FURFURAL VARIANT TRÈS PEU AVEC LA NATURE DE LA MATIÈRE PREMIÈRE TRAITÉE IL FAUT CONCLURE QUE CETTE DIFFÉRENCE PROVIENT DE LA DIFFICULTÉE D'IMPRÉGNATION DE L'ÉCORCE PAR L'ACIDE.

2° - IL EST IMPOSSIBLE D'EMPÊCHER LA DESTRUCTION PARTIELLE DU FURFURAL FORMÉ EN LE SOUSTRAYANT PAR DISTILLATION AU MILIEU RÉACTIONNEL. CETTE DESTRUCTION EN OPÉRANT AVEC DE L'ACIDE SULFURIQUE À 9,8% EST DE L'ORDRE DE 15% PAR RAPPORT AU FURFURAL POTENTIEL TRAITÉ.

3° - LA VITESSE DE FORMATION DU FURFURAL ASSEZ RAPIDE PENDANT LA PREMIÈRE HEURE DE TRAITEMENT DÉCROIT BRUSQUEMENT AU BOUT DE CE TEMPS.

c) - HYDROLYSE SOUS PRÉSSION ET DISCUSSION DES AVANTAGES DU PROCÉDÉ PRÉCONISÉ.

LE TRAITEMENT DES LIQUEURS DE PRÉHYDROLYSE EST L'OBJET DE NOMBREUSES ÉTUDES ET BREVETS. BEAUCOUPS DE CES ÉTUDES ENVISAGENT LA FABRICATION INDUSTRIELLE DU FURFURAL PAR UN PROCÉDÉ EN DEUX ÉTAPES AVEC UNE RÉCUPÉRATION DE SOUS-PRODUITS, NOTAMMENT LA CONSERVATION DE LA CELLULOSE PENDANT

LA PREMIÈRE PHASE - "LA PRÉHYDROLYSE".

ON SOUMET ENSUITE LES LIQUEURS TRÈS DILUÉES EN PENTOSSES OBTENUES PENDANT CETTE PREMIÈRE OPÉRATION À UN TRAITEMENT QUI PRODUIT LE FURFURAL AVEC UN MAUVAIS RENDEMENT CONDUISANT À DES SOLUTIONS FURFURYLIQUES TRÈS DILUÉES.

LA VITESSE DE CONVERSION PENTOSSES - FURFURAL TRÈS FAIBLE À DES TEMPÉRATURES PEU ÉLEVÉES, EXIGE LE CHAUFFAGE SOUS PRESSION; CERTAINS PROCÉDÉS EN UNE SEULE ÉTAPE UTILISENT LA VAPEUR SURCHAUFFÉE QUI ENTRAÎNE LE FURFURAL DU MILIEU RÉACTIONNEL MAIS DANS TOUS LES CAS ON OBTIENT DES SOLUTIONS ACIDES PAUVRES EN FURFURAL DESQUELLES IL FAUT RÉCUPÉRER CET ALDÉHYDE SOIT PAR DISTILLATION OU TRAITEMENT CHIMIQUE, SOIT PAR L'EMPLOI D'UN SOLVANT.

LA RÉCUPÉRATION PAR DISTILLATION, EXIGE UNE DÉPENSE DE CHALEUR CONSIDÉRABLE.

LE TRAITEMENT CHIMIQUE N'A PAS TROUVÉ À L'HEURE ACTUELLE UNE SOLUTION ÉCONOMIQUE ET L'EXTRACTION PAR LES SOLVANTS EXIGEAIT L'EMPLOI D'APPAREILLAGES VOLUMINEUX ET DE GROSSES QUANTITÉS DE SOLVANT POUR ÉPUISER LES SOLUTIONS DILUÉES ET S'ADRÉSSAIT EN GÉNÉRAL À DES PRODUITS CHERS OU NON DISPONIBLES EN QUANTITÉS INDUSTRIELLES.

POUR CES RAISONS DANS TOUS LES PROCÉDÉS INDUSTRIALISÉS LA RÉCUPÉRATION DU FURFURAL S'EFFECTUE PAR DISTILLATION ET ELLE EST ÉTUDIÉE EN DÉTAIL EN PARTICULIER PAR GROTH AND BLOMQUIST. (8).

D'UN AUTRE CÔTÉ LES RENDEMENTS PRATIQUES EN FURFURAL SONT LOIN D'ATTEINDRE UNE VALEUR SATISFAISANTE.

LES PROCÉDÉS PRÉCONISÉS N'ABOUTISSENT PAS À LA RÉCUPÉRATION EFFECTIVE DU FURFURAL AVEC UN BON RENDEMENT FINAL PAR RAPPORT AU FURFURAL POTENTIEL TRAITÉ. CECI EST ATTRIBUÉ À LA DESTRUCTION DU FURFURAL NOTAMMENT PAR POLYMÉRYISATION AU COURS DE SON SÉJOUR DANS LE MILIEU RÉACTIONNEL TRÈS COURT DANS LES MEILLEURS PROCÉDÉS.

ON ATTRIBUE À LA TEMPÉRATURE ÉLEVÉE ET À L'ACIDITÉ DU MILIEU NÉCESSAIRE À LA RÉACTION, LA CAUSE DE CETTE PERTE À LAQUELLE IL FAUT AJOUTER LA TENEUR DÉJÀ FAIBLE DES DÉCHETS AGRICOLES EN PENTOSANES.

CE SONT DONC, LES PROBLÈMES MAJEURES DE CETTE INDUSTRIE À PREMIÈRE VUE TRÈS SIMPLE. NON SEULEMENT LES CONDITIONS DE FORMATION DU FURFURAL (MILIEU ACIDE, TEMPÉRATURE ÉLEVÉE) SONT CONTRAIRES À CELLES DE SA CONSERVATION, MAIS SA FABRICATION NÉCESSITE LE TRANSPORT DE MATIÈRES PREMIÈRES TRÈS VOLUMINEUSES CE QUI AUGMENTE LE VOLUME ET EN MÊME TEMPS LE COÛT DES INSTALLATIONS.

UNE ÉTUDE PARTICULIÈREMENT INTÉRESSANTE SUR LA FORMATION DU FURFURAL PAR HIDROLYSE ACIDE DES LIQUEURS DE PRÉHYDROLYSE EN CONTINU DU BOIS EST CELLE DE KATZEN, ARIES AND OTHMER. (5).

CES AUTEURS ÉTABLISSENT LES CONDITIONS OPTIMA DE CONVERSION PENTOSE - FURFURAL ET ATTRIBUENT LA DISPARITION DU FURFURAL PENDANT LA RÉACTION NON SEULEMENT À LA DESTRUCTION ET CONDENSATION DU FURFURAL MAIS AUSSI À UNE RÉACTION POSSIBLE DES PENTOSE SUR LE FURFURAL FORMÉ. LA TENEUR EN FURFURAL POTENTIEL DES LIQUEURS TRAITÉES DANS CETTE ÉTUDE N'EST PAS

INDIQUÉE AUSSI BIEN QUE LE RENDEMENT EN FURFURAL. COMME ON LE VERRA PAR LA SUITE LES TEMPS OPTIMUM DE RÉACTION DONNÉS PAR CES AUTEURS COINCIDENT AVEC CEUX DÉTERMINÉS PAR NOUS.

DONC, EN INTRODUISANT UN SOLVANT STABLE DANS LE MILIEU RÉACTIONNEL, UN PEUT ESPÉRER QUE CES DIFFICULTÉS SERONT SURMONTÉES. LE RENDEMENT DOIT ÊTRE AMÉLIORÉ DU FAIT QUE LE FURFURAL FORMÉ SE TROUVE ISOLÉ DES PENTOSES.

EN SOLUTION DANS LE TRICHLORÉTHYLÈNE LE FURFURAL EST PLUS SENSIBLE À LA CHALEUR ET AUX ACIDES MAIS ON AUGMENTE TOUT DE MÊME SENSIBLEMENT LE RENDEMENT CE QUI PARAÎT MONTRER UNE FOIS DE PLUS L'INFLUENCE NÉFASTE DE LA RÉACTION PENTOSE + FURFURAL SUR LE RENDEMENT.

SI L'ON OPÈRE SANS SOLVANT, IL FAUT ARRÊTER LA RÉACTION AVANT QU'IL Y AIT ASSEZ DE FURFURAL FORMÉ POUR QUE SA DISPARITION PAR POLYMÉRISATION ET PAR CONDENSATION SUR LES PENTOSE PRÉDOMINE SUR SA FORMATION.

PAR CONTRE, EN PRÉSENCE DE SOLVANT ON PEUT PROLONGER PLUS LONGTEMPS LA RÉACTION SANS INCONVÉNIENT, À CONDITION QUE L'ON RENOUVELLE LE SOLVANT AVANT QUE LE FURFURAL ATTEIGNE DANS CELUI-CI UNE CONCENTRATION SUFFISANT ET NE SÉJOURNE ASSEZ LONGTEMPS À TEMPÉRATURE ÉLEVÉE POUR SE DÉTRUIRE.

DE TOUTE FAÇON, MÊME À DES TEMPÉRATURES ÉLEVÉES ON N'OBSERVE JAMAIS UNE DESTRUCTION DU FURFURAL SUFFISAMMENT IMPORTANTE POUR QUE LA QUANTITÉ DE CELUI-CI DIMINUE AU COURS DE LA RÉACTION, DU MOINS AVEC UN RAPPORT SOLVANT/SOLUTION SUFFISAMMENT GRAND.

UN TEL PROCÉDÉ OFFRE UNE ÉCONOMIE CERTAINE EN CALORIES LORS DE LA RÉCUPÉRATION DU FURFURAL. ON OBTIENT DÉJÀ MÊME PAR UN TRAITEMENT DE COURTE DURÉE, UN RENDEMENT EN FURFURAL DE L'ORDRE DE 70% CALCULÉ PAR RAPPORT AU FURFURAL POTENTIEL MIS EN OEUVRE ET 60% DU FURFURAL FORMÉ PASSE EN SOLUTION DANS LE TRICHLORÉTHYLÈNE.

ON OBTIENT AINSI, APRÈS, UN CHAUFFAGE DE 20 À 30 MINUTES, 42% DU FURFURAL POTENTIEL TRAITÉ PAR SIMPLE ÉVAPORATION D'UN VOLUME RÉDUIT DE TRICHLORÉTHYLÈNE, REPRÉSENTANT $\frac{1}{3}$ DU VOLUME TOTAL DE LA SOLUTION AQUEUSE TRAITÉE. EN TROIS OPÉRATIONS ON TRANSFORME EN FURFURAL LA PRESQUE TOTALITÉ DU FURFURAL POTENTIEL (AVEC DES PERTES RÉDUITES) QUE L'ON ISOLE EN ÉVAPORANT UN VOLUME DE TRICHLORÉTHYLÈNE AU LIEU D'ÉVAPORER UN VOLUME ÉGAL D'EAU.

LA TEMPÉRATURE OPTIMA POUR LA CONVERSION PENTOSE - FURFURAL RESTE LA MÊME, MAIS ON OBTIENT DÉJÀ DES RENDEMENTS EN FURFURAL SATISFAISANTS À 155° . POUR CELA ON PRÉFÈRE OPÉRER À CETTE TEMPÉRATURE NETTEMENT INFÉRIEURE À LA TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION DU FURFURAL CE QUI DOIT DIMINUER LES RISQUES DE SA DESTRUCTION. DE PLUS À CETTE TEMPÉRATURE, LA TENSION DE VAPEUR DU TRICHLORÉTHYLÈNE EST BIEN INFÉRIEURE À SA VALEUR À 164° CE QUI DIMINUE LES EFFORTS DEMANDÉS À L'APPAREILLAGE.

ON VERRA QUE LA CONCENTRATION OPTIMA EN ACIDE SULFURIQUE EN OPÉRANT SANS SOLVANT EST DE 2 À 3% SOUS PEINE DE DIMINUER SENSIBLEMENT LE RENDEMENT FINAL DANS UN MILIEU PLUS CONCENTRÉ EN ACIDE ET QUE, PAR CONTRE, ON PEUT DOUBLER CETTE CONCENTRATION EN OPÉRANT EN PRÉSENCE DE SOLVANT, CE QUI PERMET

D'ACCROITRE TRÈS SENSIBLEMENT LA VITESSE DE RÉACTION À LA MÊME TEMPÉRATURE.

DANS LE CHAPITRE SUIVANT ON DONNE EN PREMIER LIEU LES RENDEMENTS DE L'HYDROLYSE EN L'ABSENCE DE SOLVANT ET LES RENDEMENTS D'UN PROCÉDÉ EN UNE SEULE ÉTAPE POUR LES COMPARER EN-SUITE LES AVEC RÉSULTATS OBTENUS PAR UN PROCÉDÉ EN DEUX ÉTAPES, L'HYDROLYSE ÉTANT CONDUITE EN PRÉSENCE DE TRICHLORÉTHYLÈNE.

I - HYDROLYSE EN L'ABSENCE DE SOLVANT:

MODE OPÉRATOIRE: - ON INTRODUIT LA LIQUEUR DE PRÉHYDROLYSE À TRAITER RAMENÉE À LA TENEUR VOULUE EN ACIDE SULFURIQUE DANS UN AUTOCLAVE ET ON CHAUFFE AUSSI RAPIDEMENT QUE POSSIBLE JUS-QU'À LA TEMPÉRATURE CHOISIE.

ON MAINTIENT CETTE TEMPÉRATURE PENDANT UN TEMPS DONNÉ À LA FIN DUQUEL ON CONDENSE LES VAPEURS DANS UN RÉFRIGÉ-RANT. ON RÉUNIT LE CONDENSAT À LA SOLUTION RESTANT DANS L'AUTO-CLAVE ET ON FILTRE LE TOUT POUR ÉLIMINER LES PARTIES PLUS OU MOINS CARBONISÉES. PENDANT L'OPÉRATION.

DOSAGE: - ON MESURE LE FURFURAL POTENTIEL TOTAL ET LE FURFURAL LIBRE S'IL Y A LIEU DANS LA LIQUEUR DE PRÉHYDROLYSE AVANT CHA-QUE OPÉRATION ET LE FURFURAL EN SOLUTION APRÈS LE CHAUFFAGE. DANS CERTAINS ESSAIS ON DOSE LE FURFURAL PAR LA MÉTHODE PONDÉ-RALE NORMALISÉE À LA PHLOROGLUCINE. DANS LE CAS DU DOSAGE DU FURFURAL LIBRE DANS DE TÉLLES SOLUTIONS ON A TOUJOURS DES RÉSULTATS TROP FORTS QUE L'ON N'A PU CONFIRMER EN FAISANT DES

VÉRIFICATIONS PAR RÉCUPÉRATION EFFECTIVE DU FURFURAL. DANS LE CAS DE CES DOSAGES LA MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE AU BROMURE - BROMATE DE POTASSIUM EST PLUS PRÉCISE DU MOINS SANS OBLIGER À DES PRÉCAUTIONS SPÉCIALES.

CALCULS: - DANS TOUS LES CAS ON EXPRIME LE RENDEMENT EN FURFURAL PAR RAPPORT AU FURFURAL POTENTIEL TRAITÉ. ON OPÈRE SOUVENT AVEC UN MÉLANGE DE PRÉCURSEURS DE FURFURAL ET DE FURFURAL LIBRE.

ON DONNE LE RENDEMENT EN FURFURAL PAR RAPPORT AU FURFURAL POTENTIEL CALCULÉ DE LA FAÇON SUIVANTE:

$$\text{RDT. \%} = 100 \frac{F_L' - F_L}{F_P} \quad \text{AVEC:}$$

F_P - FURFURAL POTENTIEL EN GR./100 CC DE LA SOLUTION TRAITÉE

F_L - FURFURAL LIBRE DANS LA MÊME SOLUTION EN GR./100 CC.

F_L' - FURFURAL LIBRE DANS LA SOLUTION APRÈS TRAITEMENT EXPRIMÉ DANS LA MÊME UNITÉ.

OBTENTION DU FURFURAL: - ON NEUTRALISE LA SOLUTION PAR DU CARBONATE DE CHAUX. ON SÉPARE LE SULFATE DE CHAUX PAR FILTRATION ET ON LAVE LE PRÉCIPITÉ RESTANT SUR LE FILTRE JUSQU'À CE QUE LES FAUX DE LAVAGE SOIENT EXEMPTES DE FURFURAL. ON LES RÉUNIT À LA LIQUEUR FILTRÉE ET ON DISTILLE LE MÉLANGE À LA PRESSION ORDINAIRE. AVEC UNE COLONNE ORDINAIRE QUAND ON A DISTILLÉ ENVIRON LA MOITIÉ DU VOLUME DE LA LIQUEUR TOUT LE FURFURAL EN SOLUTION EST PASSÉ DANS L'AZÉOTROPE EAU - FURFURAL. LE CONDENSAT SE SÉPARE AU DÉBUT EN DEUX COUCHES. ON DÉCANTE LA COUCHE

FURFURYLIQUE ET ON REDISTILLE ENVIRON LA MOITIÉ DE CE CONDENSAT. ON POURSUIT AINSI JUSQU'À ÉPUISEMENT EN RECUEILLANT À CHAQUE OPÉRATION LA COUCHE FURFURYLIQUE LAQUELLE EST RECTIFIÉE FINALEMENT SOUS VIDE.

LES RÉSULTATS DES DIFFÉRENTES OPÉRATIONS SONT RÉSUMÉS DANS LES TABLEAUX SUIVANTS.

ESSAI N° 1

CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE: 4,9%

TEMPÉRATURE: 135° - 140°

ON OPÈRE SUR 30 LITRES DE LIQUEUR DE PRÉHYDROLYSE

TITRANT:

FURFURAL POTENTIEL: 1,3%

FURFURAL LIBRE: TRACES

ON EFFECTUE TROIS ESSAIS DISTINCTS MAINTENANT DANS CHACUN D'EUX LA TEMPÉRATURE VOULUE PENDANT LE TEMPS INDIQUÉ.

TABLEAU N° 30

TEMPS	FURFURAL LIBRE	RDT.
15	0,151	11,3
30	0,233	17,9
60	0,191	14,7

ESSAI N° II

ON OPÈRE SUR LA MÊME SOLUTION DE PRÉHYDROLYSE QUE
DANS L'ESSAI PRÉCÉDENT MAIS À UNE TEMPÉRATURE DIFFÉRENTE.

TEMPÉRATURE: 160°

TABLEAU N° 31

TEMPS	FURFURAL LIBRE	RDT.
15	0,228	21,5
20	0,168	12,3
30	0,048	3,5

LE RENDEMENT DÉPEND DE LA CONCENTRATION DE L'ACIDE
SULFURIQUE, DE LA TEMPÉRATURE, ET DU TEMPS DE RÉACTION.
L'ESSAI SUIVANT EST EFFECTUÉ DANS LES CONDITIONS OPTIMA DETER-
MINÉES PAR KATZEN ARIES ET OTHMER. (5).

ESSAI N° III

CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE: 2,45%

TEMPÉRATURE: 164°

ON OPÈRE SUR UNE SOLUTION DE PRÉHYDROLYSE TITRANT:

FURFURAL POTENTIEL: 4%

FURFURAL LIBRE: TRACES

TABLEAU N° 32

TEMPS	FURFURAL LIBRE	RDT.
15	1,59	39,7
30	1,39	34,7

AYANT OPÉRÉ SUR 30 LITRES DE LIQUEUR DE LIQUEUR DE PRÉHYDROLYSE ON ISOLE LE FURFURAL FORMÉ ET ON CONFIRME AINSI LES RÉSULTATS DE L'ANALISE À 1% PRÉS.

ESSAI N° IV

DANS CET ESSAI ON A OPÉRÉ SUR UNE MATIÈRE PREMIÈRE DIFFÉRENTE - LE RACHIS DE MAIS ET DANS LES MÊMES CONDITIONS QUE DANS L'ESSAI N° II.

CECI NOUS PERMET DE VÉRIFIER UNE FOIS DE PLUS QUE LA NATURE DE LA MATIÈRE PREMIÈRE EST SANS INFLUENCE SUR LE RENDEMENT DE L'OPÉRATION CALCULÉ PAR RAPPORT AU FURFURAL POTENTIEL TRAITÉ.

AINSI LE CHAUFFAGE À 160° PENDANT 15 MINUTES DE CETTE SOLUTION DE PRÉHYDROLYSE TITRANT 3% DE FURFURAL POTENTIEL CONDUIT À LA FORMATION DE 196 GR. DE FURFURAL CE QUI CORRESPOND À UN RENDEMENT DE 21%.

ON A ISOLÉ LE FURFURAL FORMÉ PAR DISTILLATION.

II - PRODUCTION DU FURFURAL EN UNE SEULE ÉTAPE

LE RENDEMENT INDUSTRIEL EN FURFURAL OBTENU PAR DES PROCÉDÉS DE CE GENRE N'EST QUE DE L'ORDRE DE 40 À 50% POUR DES RAISONS PUREMENT ÉCONOMIQUES.

AINSI DANS UNE USINE DE LA QUAKER OATS Co. 100 Kg. DE BALLE D'AVOINE AYANT EN MOYENNE UNE TENEUR DE 22,3% EN FURFURAL POTENTIEL PRODUISENT 10 Kg. DE FURFURAL. (6)

L'OPÉRATION EST CONDUITE À UNE TEMPÉRATURE DE 153° ENVIRON DANS DES DIGESTEURS SPHÉRIQUES TOURNANTS ET LE FURFURAL EST ENLEVÉ PÉRIODIQUEMENT PAR UN COURANT DE VAPEUR D'EAU SURCHAUFFÉE. C'EST LA DÉPENSE DE CHALEUR TROP ÉLEVÉE QUI DICTE L'ARRÊT DE L'OPÉRATION ET QUI EST LA CAUSE DE CE BAS RENDEMENT PRATIQUE.

EN EFFET EN OPÉRANT À 164° AVEC DU SORGHO ON OBTIENT FACILEMENT UN RENDEMENT SUPÉRIEUR EN FURFURAL MÊME EN UTILISANT UN AUTOCLAVE FIXE.

ON FAIT AINSI UNE OPÉRATION EN CHOISSISSANT LES CONDITIONS SUIVANTES:

ESSAI N° V

CONCENTRATION EN ACIDE SULFURIQUE: 2%

RAPPORT SOLIDE/LIQUIDE: 1/6

DURÉE DE L'OPÉRATION: 15 MINUTES

TEMPÉRATURE: 160°

ON A CHAUFFÉ PROGRESSIVEMENT L'AUTOCLAVE JUSQU'À LA TEMPÉRATURE INDIQUÉE. AU BOUT DE 15 MINUTES ON DÉTEND LES VAPEURS A TRAVERS UN RÉFRIGÉRANT. ON MÉLANGE ENSUITE LE CONDENSAT

AVEC LE LIQUIDE RESTANT DANS L'AUTOCLAVE ET ON DOSE LE FURFURAL FORMÉ APRÈS SÉPARATION DU RÉSIDU PAR FILTRATION.

RÉSULTATS: ON TRAITE UN POIDS DE MATIÈRE PREMIÈRE CONTENANT 47,8 GR. DE FURFURAL POTENTIEL.

ON OBTIENT 30 GR. DE FURFURAL EN SOLUTION CE QUI REPRÉSENTE UN RENDEMENT DE 62,7% EN FURFURAL CALCULÉ PAR RAPPORT AU POIDS DE FURFURAL POTENTIEL TRAITÉ.

CE FURFURAL EST OBTENU TRÈS DILUÉ DANS UNE SOLUTION ACIDE TANDIS QUE PAR LE PROCÉDÉ AMÉRICAIN ON L'OBTIENT APRÈS L'AVOIR ENTRAÎNÉ PAR UN COURANT DE VAPEUR D'EAU SURCHAUFFÉE DANS UNE SOLUTION AQUEUSE EXEMPTÉ D'ACIDE SULFURIQUE CE QUI EST UN AVANTAGE CONSIDÉRABLE LE FURFURAL POUVANT ÊTRE RÉCUPÉRÉ PAR DISTILLATION SANS QUE L'ON SOIT OBLIGÉS DE NEUTRALISER LA SOLUTION AU PRÉALABLE.

POUR ISOLER LE FURFURAL OBTENU DANS LES CONDITIONS DU PRÉSENT ESSAI, L'EXTRACTION PAR LES SOLVANTS PARAÎT CONVENIR TOUT PARTICULIÈREMENT AINSI DE MÊME QU'AUX PROCÉDÉS EN DEUX ÉTAPES DANS LESQUELS ON OBTIENT LE FURFURAL EN SOLUTION ACIDE LAQUELLE DOIT ÊTRE NEUTRALISÉE AVANT D'ISOLER LE FURFURAL PAR DISTILLATION AZÉOTROPIQUE.

III - HYDROLYSE EN PRÉSENCE DE SOLVANT.

ON EFFECTUE LES PREMIERS ESSAIS EN INTRODUISANT LA SOLUTION DE PRÉHYDROLYSE ET LE SOLVANT DANS UN FLACON À PRESSION QUE L'ON CHAUFFE DANS UN AUTOCLAVE CONTENANT DE L'EAU.

CE DISPOSITIF NE PERMET PAS L'AGITATION DU MÉLANGE HÉTÉROGÈNE SOLVANT - SOLUTION ET DE PLUS ON EST FORCÉS DE TRAVAILLER SUR DE FAIBLES QUANTITÉS DE SOLUTION DE PRÉHYDROLYSE DONT ON NE PEUT OBTENIR UNE QUANTITÉ ISOLABLE DE FURFURAL..

PAR LA SUITE ON UTILISE UN AUTOCLAVE DE PLUS GRANDE CAPACITÉ MUNI D'UN DISPOSITIF D'AGITATION CE QUI PERMET DE TRAVAILLER À UNE ÉCHELLE PLUS IMPORTANTE ET D'ISOLER LE FURFURAL.

MODE OPÉRATOIRE: ON INTRODUIT DANS L'AUTOCLAVE LA SOLUTION DE PRÉHYDROLYSE RAMENNÉE À LA CONCENTRATION CHOISIE EN ACIDE SULFURIQUE ET LE SOLVANT DANS LES PROPORTIONS VOULUES.

ON CHAUFFE JUSQU'À LA TEMPÉRATURE CHOISIE AVEC UNE AGITATION VIOLENTE EN AYANT SOIN DE CHASSER COMPLÈTEMENT L'AIR.

ON MAINTIENT ENSUITE LA TEMPÉRATURE PENDANT UN TEMPS DONNÉ À LA FIN DUQUEL ON DÉTEND LENTEMENT LES VAPEURS QUE L'ON CONDENSE DANS UN RÉFRIGÉRANT.

TOUT LE TRICHLORÉTHYLÈNE EST RECUEILLI AINSI, AVEC UN PEU DE LIQUEUR D'HYDROLYSE. ON LAISSE REFROIDIR LA LIQUEUR RESTANT DANS L'AUTOCLAVE JUSQU'À 72 - 73° ET ON REINTRODUIT LE TRICHLORÉTHYLÈNE. ON AGITE PENDANT 10 À 15 MINUTES ET ON SÉPARE LA COUCHE ORGANIQUE PAR DÉCANTATION.

DANS D'AUTRES ESSAIS ON LAISSE REFROIDIR LE MÉLANGE SANS DÉTENDRE LES VAPEURS. CETTE MÉTHODE, DANS LE CAS DE L'ÉTUDE DES VARIATIONS DU RENDEMENT EN FURFURAL EN FONCTION DU TEMPS, PRÉSENTE LE GRAND INCONVÉNIENT D'ÊTRE IMPRÉCISE QUAND AU TEMPS PENDANT LEQUEL LE MÉLANGE A ÉTÉ PORTÉ À UNE TEMPÉRATURE DONNÉE, À CAUSE DE LA LENTEUR DU REFROIDISSEMENT DES VOLUMES IMPORTANTS

EN RÉACTION.

ON NOTE TOUTEFOIS LE TEMPS DE CHAUFFAGE ET DE REFROIDISSEMENT, CE QUI PERMET DE CALCULER D'UNE MANIÈRE PLUS PRÉCISE LE TEMPS PENDANT LEQUEL LA TEMPÉRATURE DU MÉLANGE EST PORTÉE AU VOISINAGE DE LA TEMPÉRATURE DÉSIRÉE.

LE REFROIDISSEMENT ENTRE 150 ET 155° EST DE L'ORDRE DE 1 DEGRÉ PAR 10 MINUTES.

ISOLEMENT DU FURFURAL DISSOUS DANS LE SOLVANT:

ON DÉCANTE LA COUCHE DE SOLVANT QUI CONTIENT EN SUSPENSION LA PRESQUE TOTALITÉ DE LA MATIÈRE CHARBONNÉE PENDANT LA RÉACTION. ON Y AJOUTE DU CARBONATE DE CALCIUM POUR NEUTRALISER L'ACIDE CHLORHYDRIQUE QUI A PU SE FORMER PAR CHAUFFAGE DU TRICHLORÉTHYLÈNE, PUIS ON FILTRE.

ON DISTILLE ENSUITE LA PLUS GROSSE PARTIE DU SOLVANT À LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE (POUR LA DISTILLATION SOUS VIDE IL FAUT UTILISER DES COLONNES PUISSANTES POUR NE PAS ENTRAÎNER UNE FORTE PROPORTION DE FURFURAL) ET ON FAIT LE VIDE POUR ENLEVER LES DERNIÈRES PORTIONS DE SOLVANT. ON RECTIFIE ENSUITE LE FURFURAL SEC OBTENU.

IL EST À NOTER QUE:

1° - PENDANT LA FILTRATION, LE FURFURAL DISSOUS DANS LE TRICHLORÉTHYLÈNE, EST FORTEMENT ADSORBÉ PAR LE PAPIER. ON PEUT TRÈS FACILEMENT FAIRE L'ÉLUTION PAR L'ALCOOL OU BIEN FAIRE BOUILLIR CE PAPIER AVEC DU TRICHLORÉTHYLÈNE FRAIS.

2° - IL EST ABSOLUMENT NÉCESSAIRE DE NEUTRALISER L'ACIDITÉ CHLORHYDRIQUE DU SOLVANT SOUS PEINE D'OBTENIR PENDANT SA DISTILLATION MÊME SOUS VIDE, UNE RÉSINE TRÈS DURE ET

PRATIQUEMENT INSOLUBLE DANS LES SOLVANTS USUELS.

EXPRESSION DES RÉSULTATS: - ON INDIQUE POUR CHAQUE ESSAI LA QUANTITÉ DE FURFURAL DISSOUS DANS LE SOLVANT ET RESTANT EN SOLUTION AQUEUSE EN % DU FURFURAL POTENTIEL TRAITÉ, LE RENDEMENT DE LA RÉACTION ÉTANT LA SOMME DE CES DEUX VALEURS.

ESSAI N° V

CET ESSAI EST EFFECTUÉ DANS LES MÊMES CONDITIONS D'ACIDITÉ ET DE TEMPÉRATURE QUE L'ESSAI N° II EN L'ABSENCE DE SOLVANT. (VOIR PÁG. 67).

ON CONDUIT L'HYDROLYSE EN L'ASENCE DE SOLVANT MAIS ON EXTRAIT UNE PARTIE DU FURFURAL FORMÉ À L'AIDE DE TRICHLORÉTHYLÈNE AU BOUT DE 15 MINUTES AVANT DE POURSUIVRE LE CHAUFFAGE. ON EFFECTUE UNE SEULE EXTRACTION À RAISON DE 10% DE SOLVANT PAR RAPPORT AU VOLUME DE LA SOLUTION TRAITÉE. ON EXTRAIT AINSI 43% DU FURFURAL FORMÉ, C'EST À DIRE QUE L'ON DIMINUE LA CONCENTRATION DE CELUI-CI DE 0,228% À 0,138%.

ON POURSUIT LE CHAUFFAGE MAIS, AU BOUT DES 15 MINUTES SUIVANTES LE RENDEMENT EN FURFURAL DIMINUE CAR LA DESTRUCTION DU FURFURAL RESTANT DANS LA LIQUEUR PRÉDOMINE SUR SA FORMATION QUOIQUÉ D'UNE FAÇON BIEN PLUS ATTÉNUÉE QUE DANS L'ESSAI N° II DANS LEQUEL ON LAISSE TOUT LE FURFURAL EN SOLUTION PLUS CONCENTRÉE.

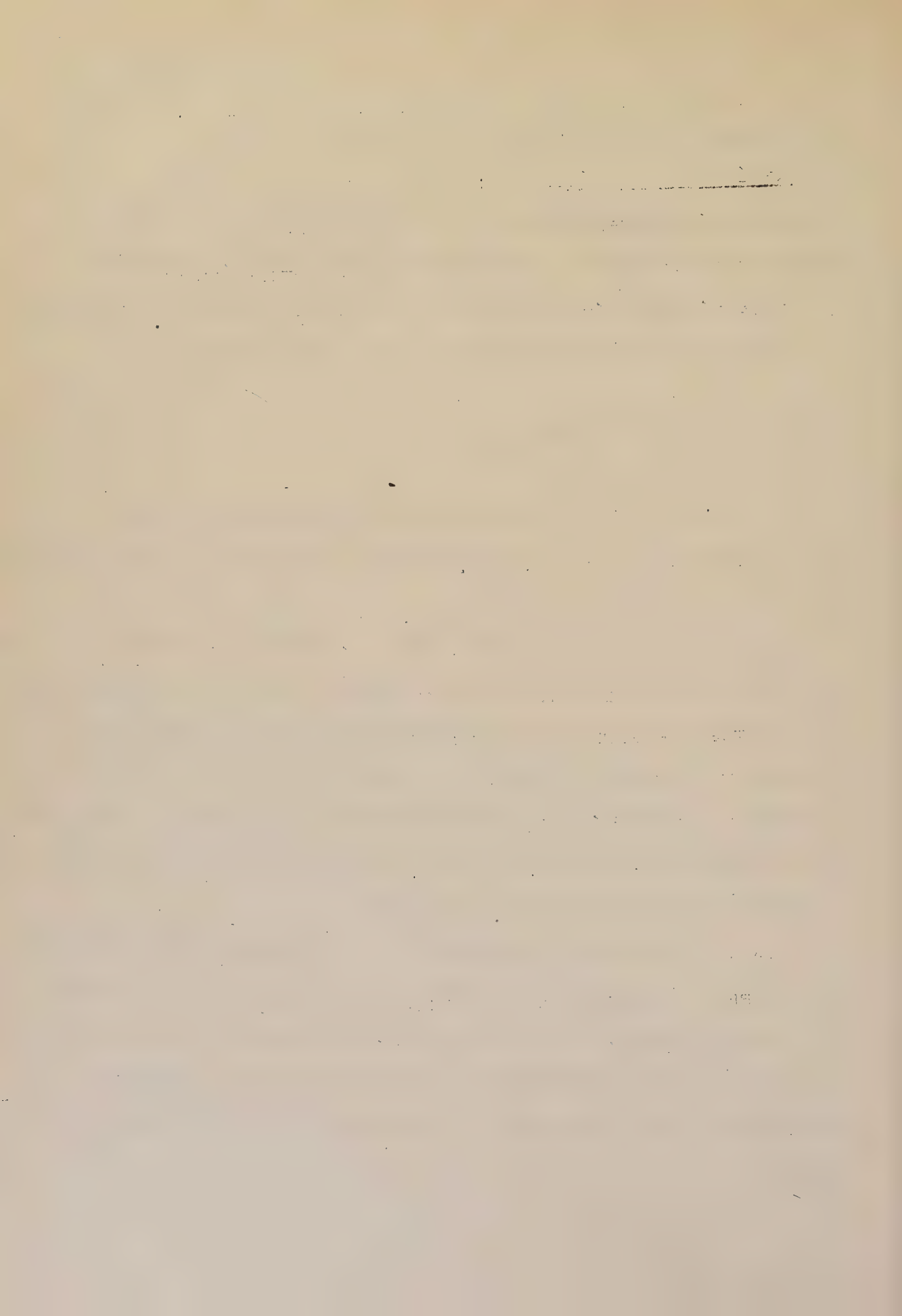


TABLEAU N° 33

TEMPS	CONCENTRATION DU FURFURAL EN %	CONCENTRATION. APRÈS EXTRACT.	RDT.
15	0,228	0,128	21,5
30	0,105	///	17,5

ESSAIS NOS VI ET VII

DANS CES ESSAIS EFFECTUÉS À LA MÊME TEMPÉRATURE ET AVEC LA MÊME CONCENTRATION EN ACIDE SULFURIQUE ON A EMPLOYÉ LE SOLVANT DE DEUX FAÇONS DIFFÉRENTES.

ESSAI N° VI - LA RÉACTION EST EFFECTUÉE EN PRÉSENCE DE SOLVANT DANS LE RAPPORT SOLVANT/SOLUTION = 1/10.

ESSAI N° VII - ON UTILISE LE MÊME RAPPORT SOLVANT/SOLUTION MAIS ON REMPLACE LE SOLVANT TOUTES LES 20 MIN.

CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE: 2,45%

TEMPÉRATURE: 150 - 155°

ON OPÈRE SUR UNE SOLUTION DE PRÉHYDROLYSE TITRANT:

FURFURAL POTENTIEL: 4%

FURFURAL LIBRE: TRACES

TABLEAU N° 34 (Essai N° VI)

TEMPS	FURFURAL EN % DU FURFURAL POTENTIEL TRAITÉ DISSOUS DANS SOLVANT	.% DU FURF. FORMÉ DS. SOLVANT	RDT.
15	8	32,5	21,3
30	20,2	28,5	20,2
			40,2
			46,7

TABLEAU N° 35 (Essai N° VII)

TEMPS	FURFURAL EN % DU FURFURAL POTENTIEL TRAITÉ DISSOUS DANS SOLVANT	.% DU FURF. FORMÉ DS. SOLVANT	RDT.
20	8,2	24	25,4
40	23,2	23,5	49,6
			32,2
			46,7

LA COMPARAISON DES TABLEAUX N°S 34 ET 35 MONTRE QU'EN OPÉRANT AVEC UN FAIBLE RAPPORT SOLVANT/SOLUTION (1/10 DANS CE CAS), ON DOIT REMPLACER LE SOLVANT AU MOINS TOUTES LES 15 MINUTES.

EN EFFET IL RESSORT DU TABLEAU QUE LA DISPARITION DU FURFURAL EST DÉJÀ SENSIBLE AU BOUT DE LA PREMIÈRE PÉRIODE DE 15 MINUTES.

DANS L'ESSAI N°S VIII ON PORTE LE RAPPORT SOLVANT/SOLUTION À UNE VALEUR NETTEMENT SUPÉRIEURE ET ON COMPARE LES RÉSULTATS OBTENUS AVEC DES CONCENTRATIONS DIFFÉRENTES EN ACIDE SUL-

FURIQUE.

LES RÉSULTATS OBTENUS SONT RÉSUMÉS DANS LES TABLEAU
NOS. 36.

TABLEAU N° 36 (ESSAI N° VIII)

CONC. EN SO_4H_2	TEMPS	FURFURAL EN % DU FURF. POTENTIEL TRAITÉ DISS. DANS:		% DU FURF. FORMÉ DIS- SOUT DANS LE SOLVANT	RDT.
		SOLVANT	SOLUTION		
2,45	40	21,4	28,4	42,9	49,8
4,9	20	36,6	28,7	43,9	65,4
4,9	40	///	///	///	75,7

AYANT CONSTATÉ L'AMMÉLIORATION DU RENDEMENT DANS LES
ESSAIS PRÉCÉDENTS PAR AUGMENTATION DU RAPPORT SOLVANT/SOLUTION
ET DE L'ACIDITÉ À LA TEMPÉRATURE DE $150 - 155^\circ$ ON A FINALEMENT
PORTÉ CETTE TEMPÉRATURE À $155 - 160^\circ$ ON REMPLAÇANT LE SOLVANT
TOUTS LES 15 MINUTES.

LES RÉSULTATS OBTENUS SONT RÉSUMÉS DANS LE TABLEAU N°
37 CORRESPONDANT À L'ESSAI N° IX.

ESSAI N° IXCONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE: 4,5%RAPPORT SOLVANT SOLUTION: 1/3

ON OPÈRE SUR UNE SOLUTION DE PRÉHYDROLYSE TITRANT:

FURFURAL POTENTIEL: 2,5%

FURFURAL LIBRE: TRACES

DANS CET ESSAI ON LAISSE REFROIDIR L'AUTOCLAVE SANS DÉTENDRE LES VAPEURS. ON NOTE LE TEMPS DE REFROIDISSEMENT ET DE CHAUFFAGE, DE FAÇON À DÉTERMINER LE TEMPS PENDANT LEQUEL LE MÉLANGE A ÉTÉ PORTÉ À UNE TEMPÉRATURE COMPRISE ENTRE 155 ET 160°.

TABLEAU N° 37 (ESSAI N° IX)

TEMPS	FURFURAL EN % DU FURF. POTENTIEL TRAITÉ DISS. DANS		% DU FURF. FORMÉ DISS. DS. SOLVANT	RDT. DE CHQUE PÉRIODE	RDT.
	SOLVANT	SOLUTION			
15	45,5	24,9	64,5	70,4	70,4
30	17,3	16,9	50,5	34,2	78,1
45	7,9	9,2	46,2	8,8	80,0

TOTAL 70,7

AU BOUT DE LA TROISIÈME OPÉRATION IL RESTE DONC 9,2% DU FURFURAL POTENTIEL TRAITÉ EN SOLUTION AQUEUSE ET 70,7% DE CETTE QUANTITÉ SONT PASSÉS EN SOLUTION DANS LE TRICHLORÉTHYLÈNE.

ON POURAIT NATURELLEMENT POURSUIVRE L'HYDROLYSE EN CHAUFFANT PENDANT UNE NOUVELLE PÉRIODE DE 15 MINUTES DE MANIÈRE À FORMER PLUS DE FURFURAL ET À DIMINUER SA CONCENTRATION EN SOLUTION AQUEUSE MAIS, LE RENDEMENT DE CETTE OPÉRATION ÉTANT FOR-

CÉMENT TRÈS FAIBLE À CAUSE DE LA PETITE QUANTITÉ DE FURFURAL POTENTIEL RESTANT ENCORE INTACTE, ON PRÉFÈRE TERMINER PAR UNE EXTRACTION À FROID DU FURFURAL RESTANT EN SOLUTION AQUEUSE.

CECI NOUS CONDUITS À UNE SOLUTION RÉSIDUELLE TITRANT:

FURFURAL POTENTIEL: 0,360%

FURFURAL LIBRE: 0,168%

FURFURAL POTENTIEL NON TRANSFORMÉ: 0,192%

IL Y A DONC À CE MOMENT 0,7% DU FURFURAL POTENTIEL TRAITÉ NON TRANSFORMÉ EN FURFURAL CE QUI MONTRE UNE DISPARITION DE 19,3% DE CE POTENTIEL DÉTRUIT PENDANT L'OPÉRATION.

CES RÉSULTATS SONT À COMPARER AVEC CEUX DE LA PAGE 57.

//

R É S U M É

IL APPARAÎT QUE LA PRÉSENCE DE SOLVANT PERMET D'AUGMENTER LE RENDEMENT EN FURFURAL DE LA RÉACTION ÉTUDIÉE PAR PROLONGEMENT DU TEMPS DE CHAUFFAGE.

ON PEUT AUSSI AUGMENTER LA CONCENTRATION EN ACIDE SULFURIQUE SANS RISQUE DE CATALYSER EN MÊME TEMPS ET D'UNE FAÇON PRÉPONDERANTE, LE PROCESSUS DE LA DESTRUCTION DU FURFURAL.

EN RAPPROCHANT LES RÉSULTATS OBTENUS DANS CE CHAPITRE DE CEUX CONCERNANT LA PRÉHYDROLYSE ON EST TENTÉS DE CONCLURE QUE LA DISPARITION DU FURFURAL PAR UN CHAUFFAGE PROLONGÉ CONSTATÉE DANS LES PROCÉDÉS CLASSIQUES EST DUE POUR UNE PLUS LARGE PART À UNE RÉACTION SUR SES PRÉCURSEURS NOTAMENT SUR LES PENTOSES PLUTÔT QU'À UNE DESTRUCTION PAR POLYMÉRISATION DANS LE MILIEU ACIDE INDISPENSABLE À SA FORMATION.

L'INFLUENCE DU SOLVANT PARAÎT NE PAS SE LIMITER À CET EFFET. AINSI ON CONSTATE QU'À LA TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION DU MÉLANGE SOLUTION + SOLVANT AINSI ABBAISSÉE PAR RAPPORT À LA TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION DE LA SOLUTION SEULE IL Y A DÉJÀ UN ACCROISSEMENT DE LA VITESSE DE FORMATION DU FURFURAL. CE PHÉNOMÈNE SE MANIFESTE D'AILLEURS QUELLE QUE SOIT LA TEMPÉRATURE CONSIDÉRÉE POUR UNE MÊME CONCENTRATION EN ACIDE SULFURIQUE. CECI PARAÎT MONTRER QUE LA RÉPARTITION DU FURFURAL ENTRE LE SOLVANT ET LA SOLUTION À UNE INFLUENCE SUR LA VITESSE DE RÉACTION.

L'INFLUENCE CONJUGUÉE DE CES DEUX FACTEURS PERMET D'OBTENIR DANS UN TEMPS RELATIVEMENT COURT ET À UNE TEMPÉRATURE PLUS BASSE UN MEILLEUR RENDEMENT EN FURFURAL QUE CELUI QU'IL

EST POSSIBLE D'OBTENIR SANS SOLVANT.

EN OPÉRANT EN PRÉSENCE DE SOLVANT ON RÉALISE EN OUTRE UNE ÉCONOMIE CONSIDÉRABLE DE CHALEUR ÉTANT DONNÉ QUE, D'UNE PART ON A UN RENDEMENT IDENTIQUE EN FURFURAL POUR UN TEMPS DE CHAUFFAGE NETTEMENT INFÉRIEUR D'AUTRE PART LA MAJEURE PARTIE DU FURFURAL FORMÉ ÉTANT OBTENUE DISSOUTE DANS LE SOLANT, SA RÉCUPÉRATION S'EFFECTUE PAR ÉVAPORATION D'UN LIQUIDE À POINT D'ÉBULLITION INFÉRIEUR ET DONT L'ÉVAPORATION NECÉSSITE MOINS DE CALORIES QUE CELLE DE L'EAU.

L'ECONOMIE RÉALISÉE SUR LA DÉPENSE EN ACIDE SULFURIQUE QUOI QUE MOINS IMPORTANTE QUE LA PRÉCÉDENTE, N'EST PAS NÉGLIGEABLE. DANS LES PROCÉDÉS CLASSIQUES À UNE SEULE ÉTAPE ON EST AMENÉ À NEUTRALISER L'ACIDE SULFURIQUE AVANT D'UTILISER LES SOUS-PRODUITS DE L'HYDROLYSE (CELLULOSE, LIGNINE, SUCRES EN C_6 ETC.) DANS UN PROCÉDÉ EN DEUX ÉTAPES IL FAUDRAIT ENTRAÎNER À LA VAPEUR D'EAU LE FURFURAL DES LIQUEURS D'HYDROLYSE EN FAISANT UNE DÉPENSE SUPPLÉMENTAIRE DE VAPEUR SANS INFLUENCE SUR LE RENDEMENT DE LA FABRICATION; OU BIEN NEUTRALISER CES SOLUTIONS AVANT MÊME DE PROCÉDER À L'ISOLEMENT DU FURFURAL PAR DISTILLATION.

L'ACIDE SULFURIQUE EST DONC PRATIQUEMENT PERDU. SUIVANT LE PROCÉDÉ AVEC LE TRICHLORÉTHYLÈNE LA SOLUTION ACIDE RESTE PRATIQUEMENT INTACTE ET DISPONIBLE POUR UNE PROCHAÎNE RÉUTILISATION, APRÈS LA SÉPARATION DE LA COUCHE ORGANIQUE CONTENANT LE FURFURAL. CETTE SOLUTION ACIDE À UN TITRE EN ACIDE SULFURIQUE QUI CONVIENT PARFAITEMENT POUR LA PRÉHYDROLYSE. LA CONSOMMATION D'ACIDE SULFURIQUE EST DONC PRATIQUEMENT NULLE; ELLE SE BORNE À UN APPPOINT.

POUR RÉSUMER CE QUI PRÉCÈDE NOUS AVONS MIS AU POINT UN PROCÉDÉ INDUSTRIEL POUR LA FABRICATION DU FURFURAL EN DEUX ÉTAPES.

A - DANS UNE PREMIÈRE PHASE, LES RÉSIDUS AGRICOLES BROYÉS S'IL Y A LIEU ET AUSSI FINS QUE POSSIBLE SONT TRAITÉS PENDANT 2 HEURES PAR UNE SOLUTION BOUILLANTE D'ACIDE SULFURIQUE À 4 - 5%. AU BOUT DE 2 HEURES D'ÉBULLITION ON FILTRE LE LIQUIDE CHAUD.

POUR OBTENIR UN BON RÉSULTAT IL FAUT TENIR COMPTE DES OBSERVATIONS PRATIQUES SUIVANTES:

IL EST TRÈS IMPORTANT D'OBTENIR UNE IMPRÉGNATION PARFAITE DES DÉCHETS AGRICOLES PENDANT LA DURÉE DE LA PRÉHYDROLYSE CAR, DANS LE CAS CONTRAIRE, ON NOTE UNE BAISSSE CONSIDÉRABLE DU RENDEMENT EN PRÉCURSEURS DE FURFURAL SOLUBILISÉS. UN TREMPAGE DE 48 HEURES EST NÉCESSAIRE POUR LE SON DE BLÉ. DANS CES CONDITIONS ON ARRIVE À SOLUBILISER LES 85% DU FURFURAL POTENTIEL TRAITÉ.

CE RENDEMENT PEUT TOMBER À MOITIÉ AU CAS OU ON FAIT BOUILLIR LE TOUT PENDANT UN TEMPS ÉGAL SANS AVOIR FAIT LE TREMPAGE PRÉALABLE. D'UN AUTRE CÔTÉ UN FAIBLE RAPPORT SOLIDE/LIQUIDE AUGMENTE LA SOLUBILISATION DES PRECURSEURS DE FURFURAL MAIS CETTE AUGMENTATION NE COMPENSE PAS LES INCONVÉNIENTS INHÉRANTS À LA DILUTION.

SUIVANT LA NATURE DE LA MATIÈRE PREMIÈRE IL Y A UNE PROPORTION VARIABLE DE LIQUEUR RETENUE PAR CELLE-CI. ON PEUT LA RECUPÉRER EN PRESQUE TOTALITÉ PAR PRESSAGE OU LAVAGE DU RÉSIDU CELLULOSIQUE EN VUE DE CES UTILISATIONS. CES EAUX DE LAVAGE AINSI ENRICHIES EN PRÉCURSEURS DE FURFURAL PEUVENT ÊTRE

RECYCLÉS APRÈS RÉAJUSTEMENT DE LEUR ACIDITÉ.

B - DANS UNE DEUXIÈME PHASE ON CHARGE UN AUTOCLAVE AVEC LES LIQUEURS DE PRÉHYDROLYSE ET AVEC LE SOLVANT DANS UN RAPPORT SOLVANT/SOLUTION = $1/3$ ET ON PORTE PENDANT 15 MINUTES LA TEMPÉRATURE À $155 - 160^{\circ}$ EN AYANT SOIN DE CHASSER COMPLÈTEMENT L'AIR DE L'AUTOCLAVE. À LA FIN DE CE TEMPS ON DÉCANTE LE SOLVANT, ON RAJOUTE UNE NOUVELLE QUANTITÉ DE SOLVANT FRAIS ET ON POURSUIT LE CHAUFFAGE PENDANT UNE NOUVELLE PÉRIODE DE 15 MINUTES. SUIVANT LA RICHESSE INITIALE DE LA SOLUTION DE PRÉHYDROLYSE EN FURFURAL POTENTIEL ON RECOMENCE L'OPÉRATION OU ON RECYCLE DE SUITE LA SOLUTION RÉSIDUAIRE DANS LA PRÉHYDROLYSE EN ADDITIONNANT LE VOLUME D'ACIDE À 4,9% NÉCESSAIRE À COMPENSER LE VOLUME PERDU LORS DE LA PRÉHYDROLYSE ET RETENU PAR LA MATIÈRE PREMIÈRE PAR IMPRÉGNATION.

ON RÉUNIT LES FRACTIONS DÉCANTÉES DU SOLVANT ET ON LES TRAITE PAR LA QUANTITÉ DE CARBONATE DE CALCIUM NÉCESSAIRE POUR NEUTRALISER LES FAIBLES QUANTITÉS D'ACIDE CHLORHYDRIQUE PROVENANT DE LA DÉCOMPOSITION À CHAUD DU TRICHLORÉTHYLÈNE.

ON FILTRE ET ON SOUMET LE SOLVANT CONTENANT LE FURFURAL DISSOUS AINSI QUE CERTAINS SOUS-PRODUITS, À UNE RÉCTIFICATION SOUS VIDE.

ON RÉCUPÈRE AINSI DU TRICHLORÉTHYLÈNE POUVANT ÊTRE RECYCLÉ.

RENDEMENT DU PROCÉDÉ.

ON EXTRAIT 85% DU FURFURAL POTENTIEL DES DÉCHETS AGRICOLES DUQUEL 80% EST TRANSFORMABLE EN FURFURAL. LE RENDEMENT FINAL EST DONC DE 68%. DONC UNE MATIÈRE CONTENANT 20% DE FURFURAL POTENTIEL DONNE 12,5Kg. DE FURFURAL POUR 100 Kg. DE MATIÈRE TRAITÉE.

ANNEX À LA DEUXIÈME PARTIE

EXAMEN DE QUELQUES MATIÈRES PREMIÈRES POSSIBLESPOUR LA FABRICATION DU FURFURAL

EN PRINCIPE LE FURFURAL EST EXTRAIT DES PENTOSE DES PLANTES ANNUELLES, MAIS NOUS AVONS CHERCHÉ SI D'AUTRES SOURCES POUVAIENT ÊTRE EXPLOITÉES ET EN PARTICULIER ON A EFFECTUÉ DES ESSAIS SUR DES TOURBES DE FORMATION RÉCENTE.

ON DISPOSAIT D'UN ECHANTILLON DE TOURBE BRUNE ET D'UN AUTRE DE TOURBE BLONDE.

SUR CE DERNIER ON A DETERMINÉ LE FURFURAL POTENTIEL SUR LES DIFFÉRENTES FRACTIONS OBTENUES PAR TAMISAGE APRÈS SÉCHAGE À L'ÉTUVE À 100 - 115°.

LES RÉSULTATS OBTENUS SONT RÉSUMÉS DANS LE TABLEAU N° 38.

TABLEAU N° 38

L'ESSAI PORTE SUR 80 GR.

DÉSIGNATION DE LA FRACTION	POIDS DE LA FRACTION EN GR.	POIDS DE LA FRACTION EN % DU POIDS TOTAL	FURFURAL POTENTIEL
REFUS DU TAMIS N° 20	29	36,2	5,1
REFUS DU TAMIS N° 30	9	11,2	7,6
PLUS FIN QUE TAMIS N° 30	42	52,5	6,3

LA RICHESSE EN FURFURAL POTENTIEL DETERMINÉ SUR D'AUTRES MATIÈRES PREMIÈRES ÉTUDIÉES EST DONNÉE DANS LE TABLEAU CI-DESSOUS.

ON EXPRIME LE FURFURAL POTENTIEL PAR RAPPORT À LA MATIÈRE SÈCHE.

TABLEAU N° 39

MATIÈRE PREMIÈRE	HUMIDITÉ.	FURFURAL POTENTIEL EN %
A) TOURBE BLOND	15,1	6,1
B) TOURBE BRUNE	14,8	5
C) TOURBE	///	1,2
D) TIGES DE SORGHOS DE LA GARONNE	9,5	10,6
BAGASSE DE CANNE À SUCRE		16,2

A - ÉCHANTILLON DE TOURBE DE FORMATION RÉCENTE

B - TOURBE DE FORMATION PLUS ANCIENNE

C - MESURE EFFECTUÉE SUR DE LA FARINE OBTENUE PAR BROYAGE DES
TIGES ENTIÈRES (MOELLE ET ÉCORCE)

CES TIGES ÉTAIENT EMMAGASINÉES DEPUIS LONGTEMPS.

BIBLIOGRAPHIA

- 1 - ASSOCIATION OF OFFICIAL AND TENTATIVE METHODS OF ANALYSIS
4TH. ED. WASHINGTON P.334 (1935).
A. W. SHORGER IND. ENG. CHEM. 1923 15 748
CH. DORÉE "LES MÉTHODES DE LA CHIMIE DE LA CELLULOSE
(DUNOD)
- 2 - GEORGES LÉVY-HULOT "L'ANALYSE IMMÉDIATE DU BOIS" (MASSON)
HESS "DIE CHEMIE DER CELLULOSE UND IHRE BEGLEITER"
SHORGER J. IND. ENG. CHEM. 1.917 9 556
- 3 - GEORGES LÉVY-HULOT OUVRAGE CITÉ
KULGREEN ET TYDEN UBER DER BESTIMUNG DER PENTOSANNEN
ING. VETENSK ACAD. HANDJ. STOCKOLM N94 (1929)
- 4 - DUNLOP ET PETERS, "THE FURANS" PAG. 285
- 5 - KATZEN ARIES ET OTHMER IND. ENG. CHEM. 37 443 (1.945)
- 6 - MINER ET BROWNLEE BREVET AMÉRICAIN 1.735.184 (1.930)
BREVET ANGLAIS 203.691 (1.923)
BROWNLEE BREVET AMÉRICAIN 1.919.877 (1.933)
BREVET AMÉRICAIN 2.140.572 (1.938)
R. CHRÉTHIEN IND. AGRICOL. ET ALIM. N° 3 MARS 1.957
- 7 - R. LOMBARD THÈSE 1.943
- 8 - GROTH ET BLOMQVIST ET KENNISKA KOUTROLBYRON
BREVET ALLEMAND 583.384 (1.933)
C.A. 28 180 1.934.
- 9 - ORGANIC SYNTHESIS COLLECTIVE VOL. 1 PAG. 280

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

“Les Hydropéroxydes”

Vu et approuvé :

Paris, le 2 janvier 1959

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PERES

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH

